

[Title of the Invention]

HEAT-RESISTING FERRITE STEEL PLATE SUPERIOR IN CREEP STRENGTH AND TOUGHNESS OF BOTH ITS BASE MATERIAL AND WELDED JOINT AND METHOD OF PRODUCING SAME

[Abstract]**[Object]**

Provided are a heat-resisting ferrite steel plate superior in creep strength and toughness of both its base material and welded joint and a method of producing the same.

[Solving Means]

Heat-resisting ferrite steel plate including Mg-containing oxide particles having a particle diameter of 0.002 to 0.1 μm containing C, Si, Mn, P, S, Cr, Al, Ti, Mg, and N respectively in particular content ranges, one or both of Mo and W respectively in particular content ranges, one or more of V, Ta, Nb, Zr respectively in particular content ranges, and the balance of Fe and unavoidable impurities; and one or more of composite particles having a particle diameter of 0.005 to 2 μm consisting of the Mg-containing oxide and carbide/nitrides precipitated thereon as core; in a total amount of 1×10^4 to 10^6 pieces/ mm^2 .

[Claims]

1. A heat-resisting ferrite steel plate superior in creep strength and toughness of both its base material and welded joint, characterized by including Mg-containing oxide particles having a particle diameter of 0.002 to 1 μm and containing the following elements (content by wt%): C (0.03 to 0.2%), Si (0.01 to 1%), Mn (0.01 to 3%), P (0.02% or less), S (0.01% or less), Cr (0.5 to 13%), Al (0.001 to 0.1%), Ti (0.003 to 0.1%), Mg (0.0001 to 0.015%), and N (0.002 to 0.1%), one or both of the elements (content): Mo (0.3 to 2%) and W (0.5 to 4%),

BEST AVAILABLE COPY

one or more of the elements (content): V (0.01 to 0.5%), Ta (0.02 to 1%), Nb (0.005 to 0.5%), and Zr (0.005 to 0.1%), and
the balance of Fe and unavoidable impurities; and
one or more kinds of composite particles having a particle diameter of 0.005 to 2 μm and
consisting of the Mg-containing oxide and a carbide/nitrides precipitated thereon as core;
in a total amount of 1×10^4 to 1×10^6 pieces/ mm^2 .

2. The heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint according to Claim 1, characterized by containing additionally one or more of the following elements (content by weight): Cu (0.05 to 1.5%), Ni (0.05 to 3%), Co (0.05 to 5%), and B (0.0002 to 0.005%).

3. The heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint according to Claim 1 or 2, characterized by containing additionally one or more of the following elements (content by weight): Y (0.001 to 0.1%), Ca (0.0005 to 0.01%), and REM (0.005 to 0.1%).

4. A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint according to any one of Claims 1 to 3, characterized by adding Mg, Ti, and Al simultaneously to the molten steel having a dissolved oxygen content of 0.001 to 0.02% and then casting the mixture.

5. A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint according to any one of Claims 1 to 3, characterized by adding Mg and Ti and finally Al to the molten steel having a dissolved oxygen content of 0.001 to 0.02% and then casting the mixture.

6. A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint according to any one of Claims 1 to 3, characterized by hot rolling the steel plate, normalizing or

quenching the steel plate at a temperature of the A_{c1} transformation point or more, 1150°C or lower, and tempering the steel plate at a temperature of 600°C or higher and less than the A_{c1} transformation point.

7. A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint according to any one of Claims 1 to 3, characterized by heating the steel plate to a temperature of 1050 to 1300°C, rolling the steel plate roughly to a cumulative rolling reduction rate of 10 to 50% at a rolling initiation temperature of 950°C or higher and a rolling termination temperature of 900°C or higher, hot rolling the steel plate finally to a cumulative rolling reduction rate of 50 to 90% at a rolling initiation temperature of lower than 900°C and a rolling termination temperature of 700°C or higher, and then tempering the steel plate at a temperature 600°C or higher and less than the A_{c1} transformation point.

8. A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint according to any one of Claims 1 to 3, characterized by heating the steel plate to a temperature of 1050 to 1300°C, rolling the steel plate roughly to a cumulative rolling reduction rate of 10 to 50% at a rolling initiation temperature of 950°C or higher and a rolling termination temperature of 900°C or higher, hot rolling the steel plate finally to a cumulative rolling reduction rate of 50 to 90% at a rolling initiation temperature of lower than 900°C and a rolling termination temperature of 700°C or higher, cooling the steel plate to 300°C or lower at an accelerated rate of 5 to 100°C/s, and tempering the steel plate at a temperature 600°C or higher and less than the A_{c1} transformation point.

9. The method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint according to Claim 4 or 5, characterized by hot rolling the steel plate, normalizing or quenching the steel plate at a temperature of the A_{c1} transformation point or more and 1150°C or lower, and additionally tempering the steel plate at a temperature 600°C or higher and less than

the Ac_1 transformation point.

10. The method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint according to Claim 4 or 5, characterized by heating the steel plate to a temperature of 1050 to 1300°C, rolling the steel plate roughly to a cumulative rolling reduction rate of 10 to 50% at a rolling initiation temperature of 950°C or higher and a rolling termination temperature of 900°C or higher, hot rolling the steel plate finally to a cumulative rolling reduction rate of 50 to 90% at a rolling initiation temperature of lower than 900°C and a rolling termination temperature of 700°C or higher, and tempering the steel plate at a temperature 600°C or higher and less than the Ac_1 transformation point.

11. The method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint according to Claim 4 or 5, characterized by heating the steel plate to a temperature of 1050 to 1300°C, rolling the steel plate roughly to a cumulative rolling reduction rate of 10 to 50% at a rolling initiation temperature of 950°C or higher and a rolling termination temperature of 900°C or higher, hot rolling the steel plate finally to a cumulative rolling reduction rate of 50 to 90% at a rolling initiation temperature of lower than 900°C and a rolling termination temperature of 700°C or higher, cooling the steel plate to 300°C or lower at an accelerated rate of 5 to 100°C/s, and additionally tempering the steel plate at a temperature 600°C or higher and less than the Ac_1 transformation point.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to a heat-resisting ferrite steel plate that is indispensable as a heat-resistant structural part for thermal power stations, chemical plants, and others, and in particular to a heat-resisting ferrite steel plate superior in the

creep properties and toughness of its base material as well as in the creep properties and toughness of its welded joint in heat-affected zone (HAZ), and a method for producing the same.

[0002]

[Prior Art]

Ferrite-based heat-resisting steels having high creep strength are demanded as structural parts for use under high-temperature high-stress conditions for an extended period of time. Examples of the steels for use in such an application include Cr-Mo steels specified by STBA24 (2.25Cr-1Mo steel) and SCM4V (1.25Cr-0.5Mo-0.3V steel) of JIS (Japanese Industrial Standard) and the like. In addition, steels based on 9 to 12Cr containing one or both of Mo and W and steels additionally containing a carbide/nitride-forming element such as Nb, V, or Ta were developed recently.

[0003]

For improvement in the high-temperature strength and creep strength of the ferrite-based heat-resisting steels, efforts are made to enhance solid solubilization of Mo, W, and others, precipitation by carbide/nitride, and dispersion. To make the most of these enhancement mechanisms, it is necessary to disperse deposits finely as much as possible by controlling the production processes such as hot rolling and heat treatment of steel, and thus, optimization of the normalizing tempering treatment, quenching tempering treatment, and thermomechanical treatment (TMCP) is under study for that purpose.

[0004]

However, welding is needed for production of these structural parts, and the region of the steel plate affected by welding heat (welding heat-affected zone: hereinafter, referred to simply as HAZ), where the structure previously optimized by heat treatment and others and the deposit distribution are altered, is inevitably lowered in high-temperature strength, particularly in creep strength, compared to the region not affected

by heat (base material).

[0005]

As disclosed in Japanese Patent Application Laid-Open No. 7-238347 as a method of improving the strength in HAZ, it is possible to optimize the kinds and the distribution of the deposits in the heat-affected zone and give the steel a creep strength almost identical with that of the base material by limiting the addition amounts of V and Zr, but there is no method available currently that allows further increase in the creep strength of base material and gives a HAZ creep strength equivalent to that of the base material reliably independent of the welding process or the post-welding heat treatment (PWHT) condition.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

An object of the present invention is to provide a heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and toughness of both its base material and welded joint that gives a HAZ creep strength equivalent to that of the base material reliably independent of the welding process or the post-welding heat treatment (PWHT) condition, gives the base material and welded joint in HAZ a creep strength higher than that obtained traditionally, and gives the base material and the welded joint in HAZ a favorable low-temperature toughness that is important for improvement in the stability of structural parts, and a method of producing the same.

[0007]

[Means for Solving the Problems]

The decrease in HAZ creep strength is caused by degradation of the lath structure of the tempering martensite in base material, decrease in dislocation density, and growth of deposits in size triggered when the steel is reheated to a temperature from the two-phase area to immediately above the A_c transformation point under the thermal influence of welding, and in particular, the growth of deposits in size is a predominant factor governing the creep properties in a long-term period of, for example, 10,000 hours

or longer. Deposits effective for improvement in creep strength include, for example, carbides of Mo, Cr, W and others and carbide/nitrides of Nb, Ta, V, Ti and others, and both deposits grow in size in HAZ, but the former carbides mainly containing $M_{23}C_6$ carbide are larger in the growth in size.

[0008]

Thus, if the deposits in HAZ do not grow in size particularly even after a heat history of reheating to a temperature from the two-phase area to immediately above the A_c transformation point, the HAZ creep strength does not decrease, compared to the creep properties of base material. However, when reheated to a temperature from the two-phase area to immediately above the A_c transformation point and to a relatively lower temperature, the carbide/nitride is not stable enough or not completely solid solubilized, and thus partially solid-solubilized carbide/nitride is used in growth of the deposits which is not solid-solubilized. In other words, deposits that can be completely solubilized or remain completely without change even when reheated to a temperature from the two-phase area to immediately above the A_c transformation point and to a relatively lower temperature are unlikely to show a drastic decrease in the HAZ creep strength compared to that of the base material.

[0009]

The inventors conducted studies on the deposits effective for improving the HAZ creep strength from the viewpoints above, and have found that there were no deposit that is solid-solubilized completely in a reheating temperature range from the two-phase area to immediately above the A_c transformation point, precipitate finely during the subsequent heat history, and remains consistently without growth in size during creep, and that there are deposits that are almost not solid-solubilized in the reheating temperature range from the two-phase area to immediately above the A_c transformation point, retain the dispersion state without change during the subsequent heat history, and have an initial dispersion density larger than those of the carbides and the carbide/nitrides traditionally

used widely for improvement in creep strength; and identified the kinds of such deposits and a means for dispersing the same. The oxide is also effective for reduction in the particle diameter of the austenite in HAZ formed by heating and also for improvement in the toughness in HAZ.

[0010]

Dispersion of the oxide is also effective for improvement in HAZ toughness, and the inventors studied various means for improving the toughness of base material for the purpose of improving the stability of structural parts by improvement in the toughness of base material and completed the present invention. The present invention is characterized by the following points.

[0011]

(1) A heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint, characterized by including Mg-containing oxide particles having a particle diameter of 0.002 to 1 μm and containing the following elements (content by wt%): C (0.03 to 0.2%), Si (0.01 to 1%), Mn (0.01 to 3%), P (0.02% or less), S (0.01% or less), Cr (0.5 to 13%), Al (0.001 to 0.1%), Ti (0.003 to 0.1%), Mg (0.0001 to 0.015%), and N (0.002 to 0.1%), one or both of the elements (content): Mo (0.3 to 2%) and W (0.5 to 4%), one or more of the elements (content): V (0.01 to 0.5%), Ta (0.02 to 1%), Nb (0.005 to 0.5%), and Zr (0.005 to 0.1%), and the balance of Fe and unavoidable impurities; and one or more kinds of composite particles having a particle diameter of 0.005 to 2 μm and consisting of the Mg-containing oxide and a carbide/nitrides precipitated thereon as core; in a total amount of 1×10^4 to 1×10^6 pieces/ mm^2 .

(2) The heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint described in (1), characterized by containing additionally one or more of the following elements (content by weight): Cu (0.05 to 1.5%), Ni (0.05 to 3%), Co (0.05 to 5%), and B (0.0002 to 0.005%).

(3) The heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the

toughness of both its base material and welded joint described in (1) or (2), characterized by containing additionally one or more of the following elements (content by weight): Y (0.001 to 0.1%), Ca (0.0005 to 0.01%), REM (0.005 to 0.1%).

[0012]

(4) A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint described in any one (1) to (3), characterized by adding Mg, Ti, and Al simultaneously to the molten steel having a dissolved oxygen content of 0.001 to 0.02% and then casting the mixture.

(5) A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint described in any one of (1) to (3), characterized by adding Mg and Ti and then Al to the molten steel having a dissolved oxygen content of 0.001 to 0.02% and then casting the mixture.

[0013]

(6) A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint described in any one of (1) to (3), characterized by hot rolling the steel plate, normalizing or quenching the steel plate at a temperature of the A_c transformation point or more and 1150°C or lower, and tempering the steel plate at a temperature of 600°C or higher and less than the A_{c1} transformation point.

(7) A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint described in any one of (1) to (3), characterized by heating the steel plate to a temperature of 1050 to 1300°C , rolling the steel plate roughly to a cumulative rolling reduction rate of 10 to 50% at a rolling initiation temperature of 950°C or higher and a rolling termination temperature of 900°C or higher, hot rolling the steel plate finally to a cumulative rolling reduction rate of 50 to 90% at a rolling initiation temperature of lower than 900°C and a rolling termination temperature of 700°C or higher, and then tempering the steel plate at a

temperature 600°C or higher and less than the A_{c1} transformation point.

(8) A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint described in any one of (1) to (3), characterized by heating the steel plate to a temperature of 1050 to 1300°C, rolling the steel plate roughly to a cumulative rolling reduction rate of 10 to 50% at a rolling initiation temperature of 950°C or higher and a rolling termination temperature of 900°C or higher, hot rolling the steel plate finally to a cumulative rolling reduction rate of 50 to 90% at a rolling initiation temperature of lower than 900°C and a rolling termination temperature of 700°C or higher, cooling the steel plate to 300°C or lower at an accelerated rate of 5 to 100°C/s, and tempering the steel plate at a temperature 600°C or higher and less than the A_{c1} transformation point.

[0014]

(9) A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint described in (4) or (5), characterized by hot rolling the steel plate, normalizing or quenching the steel plate at a temperature of the A_{c3} transformation point or more and 1150°C or lower, and additionally tempering the steel plate at a temperature 600°C or higher and less than the A_{c1} transformation point.

(10) A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint described in (4) or (5), characterized by heating the steel plate to a temperature of 1050 to 1300°C, rolling the steel plate roughly to a cumulative rolling reduction rate of 10 to 50% at a rolling initiation temperature of 950°C or higher and a rolling termination temperature of 900°C or higher, hot rolling the steel plate finally to a cumulative rolling reduction rate of 50 to 90% at a rolling initiation temperature of lower than 900°C and a rolling termination temperature of 700°C or higher, and tempering the steel plate at a temperature 600°C or higher and less than the A_{c1} transformation point.

(11) A method of producing the heat-resisting ferrite steel plate superior in the creep strength and the toughness of both its base material and welded joint described in (4) or (5), characterized by heating the steel plate to a temperature of 1050 to 1300°C, rolling the steel plate roughly to a cumulative rolling reduction rate of 10 to 50% at a rolling initiation temperature of 950°C or higher and a rolling termination temperature of 900°C or higher, hot rolling the steel plate finally to a cumulative rolling reduction rate of 50 to 90% at a rolling initiation temperature of lower than 900°C and a rolling termination temperature of 700°C or higher, cooling the steel plate to 300°C or lower at an accelerated rate of 5 to 100°C/s, and additionally tempering the steel plate at a temperature 600°C or higher and less than the A_c transformation point.

[0015]

[Description of the Preferred Embodiments]

Hereinafter, the present invention will be described in detail. The reasons for the chemical composition specified in the present invention will be described first. C is a solid solubility-enhancing element and improves the high-temperature creep strength by forming carbide. It also suppresses δ -ferrite formation and improves the toughness. C is needed in an amount of 0.03% or more for improvement in creep strength. On the other hand, a content of more than 0.2% leads to deterioration in toughness and also in welding efficiency by the adverse effects of C per se, and thus, the content of C is limited in the range of 0.03% to 0.2%.

[0016]

Si is needed as a deoxidizing element in an amount of 0.01% or more for preservation of the integrity of steel. On the other hand, a content of more than 1% leads to deterioration in toughness, and thus, the content of Si is limited in the range of 0.01% to 1%.

[0017]

Mn should be added in an amount of 0.01% or more as a deoxidizing agent. On

the other hand, a content of more than 3% may lead to drastic increase in Mn segregation resulting in deterioration in toughness and creep properties, and thus, the content is limited in the range of 0.01% to 3%.

[0018]

P and S are impurity elements generally degrading ductility and toughness, and these elements are preferably contained in as low amounts as possible. Higher contents of P and S cause a problem of deterioration in the creep ductility of heat-resisting steel. The upper limit of the P content allowable for reducing material degradation is 0.02% and that of the S content is 0.01%.

[0019]

Al is effective as a deoxidizing element and also in reducing the size of the austenite formed during heat treatment. As will be described below, it is also effective for fine dispersion of MgO and Mg-containing oxides, which is needed for improvement in HAZ creep properties and HAZ toughness. The content should be 0.001% or more for increasing the advantageous effects. On the other hand, a content of more than 0.1% leads to drastic deterioration in ductility and toughness by generation of coarse particles of oxide, and thus, the content should be in the range of 0.001% to 0.1%.

[0020]

Ti is an element effective for improving the strength of base material by enhancing precipitation and also for reduction in the particle diameter of the austenite generated by heating, by forming TiN stable even at a high temperature. As will be described below, it is also effective for fine dispersion of MgO and Mg-containing oxides, which is necessary for improvement in HAZ creep properties and HAZ toughness. A content of 0.003% or more is required for increasing the advantageous effects. On the other hand, a content of more than 0.1% leads to deterioration in toughness and ductility by generation of coarse deposits and contaminants, and thus, the upper limit is 0.1%.

[0021]

As will be described below, Mg is an element essential for giving Mg-containing oxide particles having a particle diameter of 0.002 to 0.1 μm and one or two kinds of composite particles having a particle diameter of 0.005 to 2 μm and consisting of the Mg-containing oxide and carbides/nitrides precipitated thereon as core, which are effective for improving the HAZ creep properties by enhancement of dispersion and the HAZ toughness by reduction in the particle diameter of the austenite formed in HAZ by heating, in the total amount of 1×10^4 to 1×10^8 pieces/ mm^2 . The necessity of and the reason for the desirable contents of the oxide and the composite carbide/nitride particles grown on the oxide as core, which are the basic requirements of the present invention, will be described separately in detail, but it is necessary to specify the total Mg content for obtaining a favorable distribution state of particles. A total Mg content of less than 0.0001% leads to insufficient particle number, while a content of more than 0.015% leads to growth of the Mg-containing particles into particles drastically coarser in size, consequently to deterioration in toughness, and thus, the Mg content is preferably in the range of 0.0001 to 0.015%.

[0022]

N suppresses generation of δ ferrite, increases the toughness, and forms fine deposits such as TaN and VN, increasing the high-temperature creep strength. Thus, the content of N should be 0.002% or more. On the other hand, use of N in an amount of more than 0.1% results in deterioration in casting efficiency and toughness, and thus the content is preferably in the range of 0.002 to 0.1%.

[0023]

Cr is an element indispensable for improving the most important properties, corrosion and oxidation resistances, at a high temperature together with high-temperature strength property, among the properties desirable for heat-resisting steel. A higher content of Cr is preferable for improvement in the corrosion and oxidation resistances at a high temperature, but Cr should be present at least in an amount of 0.5% for obtaining

the favorable corrosion and oxidation resistances at a high temperature. On the other hand, an excessive addition thereof results in generation of δ -ferrite and deterioration in toughness, and the upper limit is 13%, considering the fact that the δ -ferrite generation can be suppressed by adjusting the balance thereof with other elements.

[0024]

Mo and W are elements most effective for improving high-temperature strength and creep strength and have actions almost similar to each other. The Mo content is preferably in the range of 0.3% to 2% and the W content in the range of 0.5% to 4%. An amount of Mo added of less than 0.3%, which leads to insufficient improvement in high-temperature strength and creep strength, and an amount of more than 2%, which leads to generation of coarse particles of carbide and intermetallic compounds and drastic deterioration in toughness, are both unfavorable. W improves the high-temperature creep strength drastically, similarly to Mo, but a W content of less than 0.5% results in indistinctive effects, while an excessive addition amount of more than 4% to generation of coarse particles of the carbide and intermetallic compounds and drastic deterioration in toughness, and thus, the content is preferably 0.5 to 4%. Mo and W have qualitatively almost the same effects, which are additional, and it is possible to obtain such effects by use of one or both of Mo and W.

[0025]

It is also necessary to add one or more of V, Ta, Nb, and Zr for more reliable improvement in creep strength. V raises the high-temperature creep strength by enhancement of solid solubilization and precipitation. The effect is more noticeable at a content of 0.01% or more, but addition in an amount of more than 0.5% causes deterioration in toughness due to generation of δ -ferrite and in deterioration in welding efficiency, and thus, the content is preferably in the range of 0.01 to 0.5%. Ta raises the high-temperature creep strength by enhancement of precipitation and is effective for reduction in the diameter of γ particles formed by heating and for improvement in the

toughness of base material. Thus, the content of Ta should be 0.02% or more. On the other hand, a content of more than 1% results contrarily in deterioration in high-temperature creep strength and welding efficiency, and thus, the content is preferably in the range of 0.02 to 1%. Nb also raises the high-temperature creep strength mainly by enhancement of precipitation. It is also effective for reduction in the diameter of γ particles formed by heating and improvement in the toughness of base material. Thus, the content should be 0.005% or more. On the other hand, a content of more than 0.5% results contrarily in deterioration in high-temperature creep strength and welding efficiency, and thus, the content is preferably in the range of 0.005 to 0.5%. Zr also has actions similar to those of Nb and Ta; a content of 0.005% or more is needed for obtaining the effects, and a content of more than 0.1% also results in generation of coarse particles of the oxide and deposits and deterioration in toughness; and thus, the content is preferably in the range of 0.005 to 0.1%.

[0026]

The reasons for the preferable contents of the primary components in the present invention have been described so far, and it is possible to add as needed one or more of Cu, Ni, Co, and B mainly for improvement in strength and toughness by control of the transformation structure. Ni improves the toughness by solid-solubilization toughening and the strength and toughness by its action of reliable formation of the martensite structure and suppression of δ -ferrite generation. A content of 0.05% or more is needed for obtaining the effects, but a content of more than 3% often results in deterioration in creep strength, and thus, the content is preferably in the range of 0.05 to 3%. Cu has effects almost similar to those of Ni, and addition in an amount of 0.05% or more is needed. On the other hand, a content of more than 1.5% often causes problems such as hot cracking of steel plate, and thus, the upper limit of the content is 1.5% in the invention. Co has effects similar to those of Ni and is effective for improvement in toughness and creep strength by control of the δ -ferrite generation. A Co content of 0.05% or more is

needed for that purpose. On the other hand, at a content of more than 5%, the effects are saturated and the quenching efficiency is lowered, occasionally leading to destabilization of the martensite phase and contrarily deterioration in strength and toughness, and thus, the content of Co, when added, is preferably in the range of 0.05 to 5% in the present invention. B is an element that can improve the quenching efficiency of steel by segregation on the grain boundary even at the content in a trace amount, and may be added for the improvement in strength and toughness as needed by control of the transformation structure. However, a content of less than 0.0002% results in an insufficient amount of solid solution and indefinite improvement in quenching efficiency, while a content of more than 0.005% results in uncontrolled structure, i.e., generation of coarse compounds and drastic deterioration in toughness because of the compound functioning as an initial point of breakdown, and thus, the content is preferably in the range of 0.0002 to 0.005%.

[0027]

In addition, it is also possible to add as needed one or more of Y, Ca, and REM for improvement in toughness, in particular in the toughness of welded joint. Y reduces the diameter of austenite particles in the heat-affected zone by forming fine particles of oxide and sulfide and improves the welding efficiency and the toughness of welded joint. It is also effective for the improvement in creep ductility by fixation of oxygen and sulfur. A content of 0.001% or more is needed for obtaining the effects, while a content of more than 0.1% results in growth of the oxide and sulfide to coarse particles and deterioration in toughness on the contrary, and thus, the content is preferably in the range of 0.001 to 0.1%. Ca also facilitates generation of fine oxide and sulfide particles, reduces the diameter of the austenite particles in the heat-affected zone, and improves the welding efficiency and the toughness of welded joint. It is also effective for the improvement in creep ductility by fixation of oxygen and sulfur. A content of 0.0005% or more is needed for obtaining the effects, and a content of more than 0.01% results in generation of coarse

oxide and sulfide particles and accelerates deterioration in toughness on the contrary, and thus, the content is preferably in the range of 0.0005 to 0.01%. REM has qualitative effects almost similar to those of Ca but weaker than those of Mg and Ca, and should be added in an amount of 0.005% or more. On the other hand, the upper limit is 0.1%, for prevention of generation of coarse contaminants, which exerts adverse effects on toughness.

[0028]

Hereinafter, the reason for favorable range in the kind and the dispersion state of the particles needed for improvement in HAZ creep strength and toughness, one of the basic requirements of the present invention will be described. The reason for the deterioration in the HAZ creep strength of heat-resisting steel is that when a steel material is reheated at a temperature from the two-phase region to immediately above the A_c transformation point, the particles of the carbides such as $M_{23}C_6$, containing mainly Mo, Cr, and W and the carbide/nitrides such as $M(C,N)$ containing mainly Nb, Ta, and V grow by welding heat into particles larger than the particles in the normal steel material. Namely at a temperature from the two-phase area to immediately above the A_c transformation point, the deposits, which have a solubility to an unignorable degree, are not stable, and aggregates and grow in size inevitably in the following processes (cooling process, post-welding heat treatment (PWHT), and creep test in welding heat history), resulting in decrease in the amount of the precipitation and dispersion enhanced. Also in HAZ, all of the deposits are solid-solubilized once in the region heated at a higher temperature during heating phase and then precipitate once again in the form of fine particles in the subsequent cooling process or the post-welding heat treatment (PWHT) phase, and thus, the high-temperature strength and the creep strength thereof recover almost to the level of base material.

[0029]

As far as the enhancement of precipitation or dispersion is performed with

carbide/nitrides, it is not possible to avoid the aggregation or the growth in size to coarse particles of the deposits in HAZ heated at a temperature range from the two-phase area to immediately above the A_c transformation point. Desirable is a stable deposit having almost no solubility in the temperature range, but there is no deposit having such properties. From the point of stability, the first favorable deposit is an oxide, but oxides are generally more resistant to fine dispersion and seem to have almost no effect to increase the creep strength.

[0030]

The inventors considered that use of oxide is the only possible way for providing HAZ with a creep strength equivalent to or more than that of the base material, and have studied various means to disperse oxides finely to a degree that allows improvement in creep strength. As a result, the inventors have found that it was possible to increase the creep strength of HAZ to a value equivalent to or greater than that of the base material, by adding "Mg-containing oxide particles having a particle diameter of 0.002 to 1 μm and one or more of composite particles having a particle diameter of 0.005 to 2 μm and consisting of the Mg-containing oxide and carbide/nitrides precipitated thereon as core in a total amount of 1×10^4 to 1×10^8 pieces/ mm^2 ". They also found that dispersion of the particles was effective for reduction in the particle diameter of the austenite formed by heating in HAZ exposed to a very high temperature close to the fusion line and also for improvement in HAZ toughness.

[0031]

The reason for specifying the kind of the oxide to Mg-containing oxide is that without the oxide of a strong deoxidizing element Mg, it is not possible to disperse particles for improving the creep strength that are stable at the high temperature needed for reduction in size of the austenite formed by heating particle diameter in HAZ heated at a temperature close to FL at high density.

[0032]

The reinforcement by the Mg-containing oxide particles and the particles consisting of the Mg-containing oxide and carbide/nitrides precipitated thereon as core is reinforcement by enhanced dispersion, and the reduction in size of austenite particles is brought about by the action of pinning dispersion particles, and thus, the oxide may be in a singular form or in a composite form containing the carbide/nitrides precipitated combinedly or closely on the oxide as core. Any kind of carbide/nitride may be used.

[0033]

The Mg-containing oxides according to the present invention include spinel compounds mainly containing MgO and Mg but are not limited thereto, and mean oxides containing Mg in an amount of 5% or more by wt% as well as any other constituent elements. Thus, elements other than Mg and O, for example deoxidizing elements such as Ti, Al, Mn, Si, and Ca, may be contained in an amount of approximately 20 wt% may be contained as the constituent elements. In addition, oxides in any crystal structure may be used. However, spinel oxides containing one or more of Al, Ti, and Ca in addition to Mg as the principal elements are preferable as oxides allowing more stable fine dispersion.

[0034]

The density of the Mg-containing oxide or the particles consisting of the Mg-containing oxide and the carbide/nitrides precipitated thereon as core is defined by the density needed for making the improvement in creep strength thereby greater than the improvement in the creep strength of base material by the carbide/nitride and the density needed for making the austenite particle diameter in the HAZ heated at a temperature close to FL significantly independent of the welding process or welding heat inputted and reducing the size of the particles reliably. Based on experimental results, the density of the Mg-containing oxide particles having a particle diameter of 0.002 to 0.1 μm or the composite particles having a particle diameter of 0.005 to 2 μm consisting of the Mg-containing oxide and carbide/nitrides precipitated thereon as core is specified in the range of 1×10^4 to 1×10^6 pieces/ mm^2 in the present invention. The lower limit of particle

diameter is defined, because at a particle diameter of less than the lower limit dispersion enhancement per particle is insufficient, and the pinning effect for restriction of austenite growth in HAZ is insufficient. On the other hand, the upper limit of particle diameter is defined, because coarse particles having a particle diameter of larger than the upper limit often cause adverse effects on the toughness.

[0035]

As for the number of particles, the pinning effects for improvement in creep strength and on the austenite in HAZ at a temperature close to FL are insufficient at a particle number of less than lower limit, while the action of reducing the size of austenite particles becomes saturated and an excessive content of the oxide or the carbide/nitride may lead to deterioration in the ductility and the toughness of steel material at a particle number of more than the upper limit

[0036]

Identification and determination of the size and the number of particles according to the invention are preferably performed under an electron microscope. The magnification during observation or measurement may be varied according to the distribution state of the oxide, but it is preferable to identify the kind of the particles and the average size and number of particles by observing or measuring in 10 or more visual fields at a magnification of 1 to 30,000 times. In addition, the particle measurement is preferably performed at the central region of the steel material in the thickness direction. It is because it is most difficult to secure the number of oxide particles in the central region of the plate in the thickness direction, where the solidification speed is lowest, and thus, if the oxide number of particles satisfies the requirement of the present invention in the central region of the plate in the thickness direction, the number is surely larger in other regions than in the central region of the plate in the thickness direction.

[0037]

As described above, if the Mg-containing oxide particles or the particles

consisting of the Mg-containing oxide and the carbide/nitrides precipitated thereon as core are dispersed at the density specified in the present invention, the particles are effective independent of the means for dispersion, but the present invention also provides a method of dispersing the oxide particles or the particles of carbide/nitrides precipitated on the oxide as core optimally. Namely, for dispersing the oxide particles at high density in a steel material thickness and size for use as a steel material or structural material, most useful practically is a method of adding the oxide-forming elements as deoxidizing elements to the molten steel and making the elements precipitate as oxides in the molten steel or during solidification (deoxidization method). The inventors studied various means for dispersing the Mg-containing oxide at high density by the deoxidization method, and have found that the O (oxygen) content before addition of the deoxidizing elements and the order of adding Mg and other deoxidizing elements are the factors most influential on the size and number of the oxide particles. Typical requirements include "Mg, Ti, and Al are added simultaneously to a molten steel having a dissolved oxygen content of 0.001 to 0.02% and then the mixture is cast into a steel plate" and "Mg and Ti and finally Al are added to a molten steel having a dissolved oxygen content of 0.001 to 0.02% and then, the mixture is cast into a steel plate".

[0038]

That is, for fine dispersion of the Mg-containing oxide, it is necessary to specify the dissolved oxygen content in the molten steel before addition of Mg. It is because, the total amount of the formed oxide often becomes insufficient at an oxygen content of less than 0.001%, while coarse particles of the oxide are formed and the number of fine particles decreases, and the coarse oxide particles may exert an adverse effect on the toughness at an oxygen content of more than 0.02%. In adding Mg to the molten steel, the order of adding Mg and other deoxidizing elements, in particular Ti and Al, has a great influence, and it is preferably to add Mg, Ti, and Al simultaneously, or to add separately Mg and Ti, whichever is earlier, and finally Al. By controlling the addition

order in this manner, it is possible to produce MgO and Mg-containing oxide particles more uniform in size and greater in number. Alternatively, when Ca, which has actions similar to those of Al, is added for the purpose of improving the ductility or the like, it is preferable to add Ca simultaneously with Mg or to add Ca simultaneously with Al or after addition of Al, if Ca is added separately.

[0039]

When Mg, Ti, Al, and Ca are added separately to the molten steel, the time interval, if in the range practical industrially, does not have a large influence on the particle dispersion or the quality of steel. However, the period from first to last addition is preferably not longer than two hours. Experimental results showed that the separate addition had almost the same effect as that of simultaneous addition when the addition interval is a short period of time of shorter than 30 seconds, and thus, in the present invention, separate addition with an addition interval of shorter than 30 seconds is regarded as simultaneous addition.

[0040]

Any kind of Mg may be added to the molten steel. Pure Mg and materials containing an alloy of one or more of Fe, Si, Ni, Cu and others as the base alloy give the same effects, when added in an amount compatible with the chemical composition range of the present invention, taking the yield into consideration. Similarly, any form of other deoxidizing element may be used. When a base alloy is used, the Mg content in the base alloy is also arbitrary.

[0041]

As described above, steels containing the Mg-containing oxide and the particles of the oxide and carbide/nitrides precipitated thereon as core dispersed favorably have consistent creep strength and HAZ toughness, independent of heat history. Accordingly, the present invention shows almost the same effects by any welding methods including general arc welding such as hand welding, CO₂ welding, submerge welding, TIG welding,

and MIG welding; large-heat-input welding such as electro-gas arc welding and electro-slag welding; and electron beam welding and laser welding.

[0042]

Hereinafter, requirements for obtaining the properties of base material, one of the objects of the present invention, will be described. In the invention, it is aimed at improving the creep strength of base material and HAZ and the HAZ toughness, by optimization of chemical composition and proper dispersion of the Mg-containing oxide particles and the particles of the oxide and carbide/nitrides precipitated thereon as core. It is possible to provide the base material with a toughness equivalent to HAZ toughness if the chemical composition satisfies the requirement of the present invention, and the present invention provides a method of improving the toughness of base material further.

Specifically, (1) a steel billet is converted into a steel plate by hot rolling; and the steel plate is normalized or quenched at a temperature of the A_c transformation point or more and 1150°C or lower and tempered at a temperature 600°C or higher and less than the A_c transformation point.

(2) A steel billet is heated to a temperature of 1050 to 1300°C ; the steel billet is rolled roughly to a cumulative rolling reduction rate of 10 to 50% at a rolling initiation temperature of 950°C or higher and a rolling termination temperature of 900°C or higher, rolled finally to a cumulative rolling reduction rate of 50 to 90%, at a rolling initiation temperature of 900°C or lower and a rolling termination temperature of 700°C or higher, cooled to 300°C or lower, tempered at a temperature of 600°C or higher and less than the A_c transformation point, and as needed, cooled to 300°C or lower at an accelerated rate of 5 to 50°C/s after rolling.

[0043]

The method (1) is used when a steel plate is produced by reheating heat treatment, and the steel plate is normalized or quenched and then tempered. the austenitizing temperature during normalizing or quenching should be A_c transformation point or more

and 1,150°C or lower, because a temperature lower than the A_c transformation point may lead to growth of deposits in size and to deterioration in strength and toughness, while a temperature of higher than 1,150°C may lead to growth of the austenite formed by heating particle diameter into coarse particles, resulting in deterioration in toughness.

[0044]

A steel having a chemical composition in the range of the present invention range, which has high quenching efficiency, obtains the bainite or martensite structure, almost independent of the cooling condition after austenitization; and thus, there are no differences in transformation structure and consequently in mechanical properties between the steels produced by normalizing, i.e., cooling at the level of air cooling, and quenching, i.e., accelerated cooling such as water-cooling or oil cooling system; therefore, either normalizing or quenching may be used in the present invention. However, gradual cooling is not favorable, because it is necessary to form a fine uniform structure by heat treatment for improvement in strength and toughness. The cooling speed is preferably 0.2°C/s or more at the lowest.

[0045]

When a steel plate is produced by the normalizing or quenching and tempering treatments according to the present invention, the steel plate may be processed under any hot rolling condition, because the influence by the prior heat history is eliminated in the austenitizing phase during normalizing or quenching. However, it is preferable to keep the steel plate-reheating temperature during hot rolling to a temperature of lower than 1300°C, if the surface state of the steel plate is desirably kept favorable.

[0046]

The method (2) is a method aimed at improving the toughness by thermomechanical treatment, which increases the strength and toughness by introduction of the processing distortion due to reduction in the size of austenite and caking (expanding austenitization) caused by thermomechanical treatment. The requirement is that the

steel plate is produced by heating the steel plate to 1050 to 1300°C, rolling the steel plate roughly to a cumulative rolling reduction rate of 10 to 50% at a rolling initiation temperature of 950°C or higher and a rolling termination temperature of 900°C or higher, rolling the steel plate finally to a cumulative rolling reduction rate of 50 to 90% at a rolling initiation temperature of lower than 900°C and a rolling termination temperature of 700°C or higher, cooling the steel plate to 300°C or lower, and then tempering the steel plate at a temperature of 600°C or higher and less than the A_c1 transformation point.

[0047]

The steel plate is heated at a temperature of 1050 to 1300°C, because elements are less solubilized at a heating temperature of lower than 1050°C, resulting in deterioration in strength and creep properties, while the γ particles heated grow in size into coarser particles at a temperature of higher than 1300°C, making it difficult to reduce the size even by the subsequent control rolling and thus leading to deterioration in toughness.

[0048]

Rolling is conducted separately by rough rolling and final rolling. The rough rolling is mainly aimed at adjusting the plate thickness before final rolling, but the cumulative rolling reduction rate is set to 10 to 50%, the rolling initiation temperature to 950°C or higher, and the rolling termination temperature to 900°C or higher in the invention, for the purpose of reducing the size of γ particles to some extent. At a cumulative rolling reduction of less than 10%, the γ particles do not recrystallize definitely and may result in abnormal growth of the particles. For reduction in the size of γ particles, a higher cumulative rolling reduction rate is preferable, but the rate is set to 50% or less for ensuring a certain cumulative rolling reduction rate in the following final rolling step. Alternatively, as for the rolling temperature, because of the requirement both in reduction in size by recrystallization and the degree of freedom in the following final rolling step, the initiation temperature is set to 950°C or higher and the termination temperature to 900°C or higher. It is because the reduction in size is insufficient at an

initiation temperature of higher than 950°C and the temperature in the following final rolling step may decrease excessively at a termination temperature of lower than 900°C.

[0049]

The final rolling after rough rolling is aimed at reducing the size of γ particles by processing and recrystallization and introduction of the processing distortion by rolling in the non-recrystallization region. The reduction in size of the γ particles is effective for improvement in toughness, while the introduction of the processing distortion by rolling in the non-recrystallization region is effective for improvement in strength and creep properties. As for the final rolling conditions, the cumulative rolling reduction rate is set to 50 to 90%, the rolling initiation temperature to lower than 900°C, and the rolling termination temperature to 700°C or higher. The reduction in size of γ particles is insufficient at a cumulative rolling reduction of less than 50%. A higher cumulative rolling reduction rate is advantageous for reduction in size of γ particles and introduction of distortion, but a rate of more than 90% causes saturation of the effect and troubles, for example, in maintaining the rolling temperature, and thus, a practical range is 50 to 90%.

[0050]

The rolling initiation temperature is lower than 900°C, because it is difficult to introduce the dislocation that is effective for improvement in strength at a temperature of 900°C or higher. Alternatively, the rolling termination temperature is 700°C or higher, because coarse proeutectoid ferrite and bainite may be generated during or after rolling, deteriorating the strength and toughness, at a termination temperature of less than 700°C.

[0051]

The cooling after rolling may be conducted in any way, either gradual cooling, water-cooling, or the like, if the composition of the steel plate is in the chemical composition range according to the present invention and in the range that does not transform the proeutectoid ferrite phase. However, the steel plate should be cooled to 300°C or lower, because martensite transformation should be completed before tempering

treatment. It is occasionally preferable to use accelerated cooling depending on the chemical composition for obtaining desirable mechanical properties, and in such a case, the cooling speed should be 5°C/s or more to enhance the effect of accelerated cooling. The cooling speed is preferably as high as possible for enhancing the effect of accelerated cooling, but the upper limit of cooling speed during accelerated cooling is set to 100°C/s or less, because of saturation of the effect and for suppressing excessive deformation of the steel plate.

[0052]

Tempering treatment is essential for adjustment of the strength and toughness after hot rolling, and the tempering temperature is in the range of 600°C or higher and lower than the A_{c1} transformation point. It is because it is necessary to recover the matrix and disperse deposits adequately by tempering for Cr- and W-containing steels as used in the present invention and thus to use a tempering temperature of 600°C or higher, but untempered martensite may be generated from reversely transformed γ particles and deteriorate the creep properties and the toughness at a temperature of A_{c1} transformation point or higher.

[0053]

[Example]

The requirements in the present invention have been described so far, and hereinafter, the advantageous effects of the present invention will be described with reference to Examples. Steel plates were prepared by using the test steels having the chemical composition shown in Table 1 under the preparative conditions shown in Tables 2 and 3. Table 2 shows the preparative condition for steel plates and the dispersion state of Mg-containing oxide. Evaluation results of the mechanical properties of the steel plates prepared (tensile properties, toughness, creep-breaking properties of base steel materials and creep-breaking properties and toughness of joints) are also shown in Table 3.

[0054]

The tensile properties of base materials were determined at room temperature and 600°C, by sampling a round-bar tensile test piece from the plate central in the direction orthogonal to the rolling direction (C direction). The creep-breaking properties of base materials were also determined at a test temperature of 600 to 700°C and a load stress of 50 to 200 MPa, by sampling a round bar test piece similarly to the tensile properties from the plate central in the C direction. Comparison of creep-breaking properties was made with the breaking strengths at 600°C×100,000 h estimated from the measured breaking periods. The toughness of base materials was evaluated with the fracture transition temperature (vT_n) as determined by 2 mm V-notch Charpy impact test, but the test piece was collected from the central region of the plate in the thickness direction in the C direction in a similar manner to the tensile properties.

[0055]

The joint properties were evaluated by using a TIG welded joint having a heat input of 1.5 kJ/mm. The creep-breaking test piece was prepared by multilayer welding with a single bevel groove in such a manner that the center thereof in the parallel region fits to the center of heat-affected zone (HAZ) with the fusion line (FL) present on the perpendicular side, and the Charpy test piece in such a manner that the notch position fits to the FL. Evaluation methods were the same as those for the base material. A steel material having a plate thickness of 25 mm or less was used as it is, while, a steel material having a plate thickness of more than 25 mm was made thinner before preparation of the joint. In addition, the test piece was collected, in the manner that the center of the test piece became the region of the steel plate central in the thickness direction.

[0056]

The steel materials of Nos. (test plate No.) A1 to A17 in Table 3 are steel plates prepared according to the present invention, by using the steel test pieces of steel Nos. 1 to 15 having the chemical composition according to the present invention, i.e., having the size and the density of the Mg-containing oxide particles and the composite particles of the

oxide and the carbide/nitrides satisfying the requirements in the present invention; and it is apparent that all of them have a favorable strength, creep-breaking properties, and a toughness of base material and favorable creep-breaking properties and a toughness of joint at the same time.

[0057]

On the other hand, the steel plates of steel material No. (test plate No.) B1 to B9 in Comparative Examples also shown in Tables 1 and 2, which are not included in the scope of the present invention, are drastically inferior in at least one of the properties of base material or joint, compared to those of the steel plates of steel material Nos. A1 to A17 prepared according to the present invention.

[0058]

The steel materials of Nos. B1 to B7 are examples of steel materials that do not have sufficiently favorable properties because they do not satisfy the requirements according to the present invention in the chemical composition or the size and the density of the Mg-containing oxide particles and the composite particles of the oxide and the carbide/nitrides, although they satisfy the requirement for the production process of the present invention. Specifically, the steel material of No. B1, to which no Mg is added, contains only Mg-containing oxide formed by the Mg derived from furnace material or impurities, but has a very low dispersion density of the Mg-containing oxide particles or the composite particles of the oxide and the carbide/nitrides, and is inferior in the creep breaking properties and the toughness of both base material and joint. The steel material of No. B2, to which Mg is added but no Ti is added, has an insufficient dispersion density of the Mg-containing oxide particles or the composite particles of the oxide and the carbide/nitrides, and inferior in the creep-breaking properties and the toughness of both base material and joint. The steel material of No. B3 containing an excessive amount of Al is inferior in the creep-breaking properties and the toughness of both base material and joint, because of inhibition of Mg-containing oxide formation. The steel material of No.

B4 containing an excessive amount of C satisfies the requirements for production process in the present invention, but shows marked deterioration in particular in the toughness of both base material and joint. The steel material of No. B5 containing no added Mo or W is inferior in particular in creep properties. The steel material of No. B6 containing no element forming fine deposits that are effective in improving creep properties is inferior particularly in creep properties. It is obvious that the steel material of No. B7 containing no Mg added is further inferior in creep properties.

[0059]

On the other hand, the steel materials of Nos. B8 and B9, which are examples of steel materials satisfying the requirements of the present invention in the chemical composition and the size and the density of the Mg-containing oxide particles and the composite particles of the oxide and the carbide/nitrides, have sufficiently favorable properties compared to the steel materials of Nos. B1 to B7, but are inferior in properties to those prepared according to the present invention, because the production process is not included in the scope of the present invention. Specifically, the steel material of No. B8, i.e., a steel plate prepared by thermomechanical treatment, is insufficient in reduction in size of austenite and introduction of dislocation and slightly inferior in the creep-breaking properties and the toughness of base material, because of an excessively high final rolling temperature. The steel material of No. B9 is slightly inferior in the creep-breaking properties and the toughness of base material, because the austenite particles are grown excessively in size by heating at an excessively high normalization heating temperature in the step of heat treatment after hot rolling.

[0060]

It is apparent from the Examples above that the present invention allows production of a steel favorable both in the strength, creep-breaking properties, and toughness of base material as well as the creep-breaking properties and toughness of joint.

[0061]

[Table 1]

[0062]

[Table 2]

[0063]

[Table 3]

[Table 1-1]

[illegible]

[Table 2]

[Table 1-2]

Class	Steel No.	Chemical component (wt%)										
		Ta	Zr	Ti	Ni	Cu	Co	B	Mg	Y	Ca	REM
Inventive Example	1	-	-	0.005	-	-	-	-	0.0028	-	-	-
	2	-	-	0.008	-	-	-	-	0.0031	-	-	0.006
	3	0.101	-	0.010	-	-	-	-	0.0009	-	-	-
	4	0.168	-	0.009	-	-	-	-	0.0015	-	-	-
	5	0.153	-	0.015	-	-	-	-	0.0045	-	-	-
	6	-	-	0.008	0.13	0.16	-	-	0.0023	-	-	-
	7	0.169	-	0.006	-	-	-	-	0.0018	-	0.0026	-
	8	0.085	-	0.012	-	-	-	-	0.0023	-	-	-
	9	0.068	-	0.012	-	-	-	0.0026	0.0030	-	-	-
	10	-	-	0.013	-	-	-	-	0.0008	-	-	-
	11	0.080	0.012	0.014	-	-	-	-	0.0017	0.0025	-	-
	12	-	-	0.010	0.52	-	-	0.0009	0.0021	-	0.0025	0.005
	13	0.031	-	0.018	0.56	0.27	1.55	-	0.0029	-	0.0022	-
	14	0.176	-	0.016	-	-	-	0.0049	0.0006	-	0.0017	-
	15	0.084	0.011	0.015	0.25	0.27	1.03	0.0011	0.0008	-	0.0011	0.006
Comparative Example	16	0.170	-	0.004	-	-	-	-	<0.0001	-	-	-
	17	0.162	-	<0.001	-	-	-	-	0.0006	-	-	-
	18	0.083	-	0.013	-	-	-	-	0.0005	-	-	-
	19	-	-	-	-	-	-	-	0.0010	-	-	-
	20	-	-	-	-	-	-	-	0.0020	-	-	-
	21	-	-	-	-	-	-	-	0.0018	-	-	-
	22	-	-	-	0.06	0.07	-	-	<0.0001	-	-	-

Table 3

Class	Steel No.	Condition of adding dissolving element into molten steel (wt%)	Addition order (Note 1)	Characteristics of Mg-containing oxide			
				Single oxide Average particle diameter (μm)	Number of particles (Note 3) (pieces/mm ²)	Complex oxide (Note 2) Average particle diameter (μm)	Number of particles (Note 4) (pieces/mm ²)
Inventive Example	1	0.0019	Mg, Ti, Al simultaneous	0.050	1.6×10^5	0.108	1.4×10^8
	2	0.0019	Mg, Ti, Al simultaneous	0.043	3.1×10^5	0.097	8.5×10^8
	3	0.0030	Mg, Ti, Al simultaneous	0.038	1.4×10^5	0.099	1.9×10^7
	4	0.0033	Ti → Mg → Al	0.056	5.8×10^5	0.112	8.2×10^8
	5	0.0041	Mg, Ti simultaneous → Al	0.040	5.0×10^5	0.087	5.2×10^8
	6	0.0019	Mg → Ti → Al	0.037	2.0×10^5	0.085	2.3×10^8
	7	0.0022	Ti → Mg → Al	0.037	3.9×10^5	0.070	1.2×10^8
	8	0.0035	Mg, Ti, Al simultaneous	0.042	6.3×10^5	0.131	9.2×10^8
	9	0.0038	Mg, Ti simultaneous → Al	0.049	1.2×10^6	0.099	3.2×10^8
	10	0.0040	Mg → Ti → Al	0.045	1.7×10^5	0.084	2.2×10^8
	11	0.0020	Mg → Ti → Al	0.038	3.4×10^5	0.058	5.6×10^8
	12	0.0026	Mg → Ti → Al	0.038	3.7×10^5	0.060	5.5×10^8
	13	0.0041	Mg → Ti → Al	0.046	6.1×10^5	0.067	8.0×10^8
	14	0.0045	Mg, Ti, Al simultaneous	0.029	1.0×10^7	0.045	1.9×10^7
	15	0.0037	Mg, Ti, Al simultaneous → Al	0.030	4.2×10^6	0.027	6.0×10^6
	16	0.0034	Ti, Al simultaneous	0.037	1.9×10^6	1.012	2.5×10^2
	17	0.0045	Mg → Al	0.106	1.9×10^2	0.268	3.1×10^3
	18	0.0012	Mg → Ti → Al	0.126	1.1×10^5	0.351	3.5×10^5
	19	0.0018	Mg → Ti → Al	0.068	1.0×10^5	0.074	2.2×10^5
	20	0.0026	Mg, Ti, Al simultaneous	0.063	8.4×10^5	0.081	1.2×10^8
	21	0.0038	Mg, Ti, Al simultaneous	0.060	6.3×10^6	0.077	9.0×10^6
	22	0.0032	Ti, Al simultaneous	0.068	2.1×10^2	0.942	2.8×10^2

Note 1) Added simultaneously with Al in the case of Ca-containing steel

Note 2) Complex oxide particles of Mg-containing oxide enclosed with carbide/nitride or carrying carbide/nitride deposited thereon

Note 3) Number of particles having a circle-equivalent diameter of 0.002 to 0.1 μm , as determined under an electron microscopeNote 4) Number of particles having a circle-equivalent diameter of 0.005 to 2 μm , as determined under an electron microscope



[0064]

[Table 4]

二六五

Note 1) Cooling condition after rolling: AC=gradual cooling, AcC=accelerated cooling, water-quenching

[0065]

[Table 5]

[Table 5]

[Table 3-2]

Class	Test No.	Steel No.	Heat treatment condition (Kind of heat treatment (Note 2) Heating temperature; °C)	Tempering Temperature (°C)	Mechanical property base material (central region of the plate in the thickness and Q direction)					Joint properties (Note 4)	
					0.2% Proof stress (MPa)	TS (MPa)	0.2% Proof stress (MPa)	TS (MPa)	Creep breaking strength (MPa) (Note 3)	vTrs (°C)	Creep breaking strength (MPa) (Note 3)
Inventive Example	A1	1	Quenching	890	415	580	221	255	105	-42	85
	A2	2	-	675	502	628	303	350	107	-75	86
	A3	3	Normalizing	1050	642	763	350	429	123	-43	116
	A4	4	-	780	733	849	364	451	134	-33	119
	A5	5	Normalizing	1090	702	835	394	468	140	-72	135
	A6	6	Normalizing	1050	705	862	392	466	148	-43	141
	A7	7	-	760	694	866	370	465	156	-56	145
	A8	8	Normalizing	1050	639	784	354	419	139	-54	137
	A9	9	-	750	667	794	365	429	140	-68	135
	A10	10	Normalizing	1050	670	781	353	419	137	-50	124
	A11	11	-	700	653	800	362	434	137	-77	132
	A12	12	-	750	830	732	346	405	129	-66	125
	A13	13	-	725	681	850	367	422	153	-42	138
	A14	14	-	760	683	842	359	420	147	-73	131
	A15	15	Normalizing	1050	692	867	375	431	160	-59	146
	A16	16	-	780	642	788	360	426	145	-68	141
	A17	17	-	760	643	789	359	423	148	-70	143
Comparative Example	B1	18	Normalizing	1050	553	699	301	358	90	-26	79
	B2	19	Normalizing	1050	560	701	303	362	93	-35	80
	B3	20	-	780	569	685	284	354	81	-2	75
	B4	21	Normalizing	1050	516	632	246	305	76	18	64
	B5	22	Normalizing	1050	486	632	229	288	68	-5	59
	B6	23	Normalizing	1050	537	635	302	358	89	-20	67
	B7	24	Normalizing	1050	433	600	234	305	68	-25	51
	B8	25	-	780	628	745	337	404	109	-30	102
	B9	26	Normalizing	1150	592	716	331	387	106	6	100
	B10	27	Normalizing	1150	592	716	331	387	106	6	100

Note 2) Normalizing: air cooling, quenching: water-cooling, none: rolled material was tempered directly

Note 3) Creep properties both of base material and joint breaking strength estimated after 800°C x 100,000h

Note 4) HAZ center is located in the middle part of parallel area in joint creep test, while FL at the notch position in joint Charpy test

[0066]

[Effect of the Invention]

As apparent from the description above, the present invention provides a heat-resisting ferrite steel plate having a HAZ creep strength equivalent to that of the base material independent of the condition of welding process or the post-welding heat treatment (PWHT), a creep strength both of base material and HAZ higher than those of conventional materials, and a favorable low-temperature toughness both of base material and HAZ, which is important for improvement in the stability of structural parts, which is superior in the creep strength and the toughness of base material and welded joint; and is thus extremely effective for industrial application.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192761

(P2001-192761A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 38/00		C 2 2 C 38/00	4 K 0 3 2
C 2 1 D 8/02		C 2 1 D 8/02	A
C 2 2 C 38/38		C 2 2 C 38/38	
38/58		38/58	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-2509 (P2000-2509)

(22) 出願日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(71) 出願人 000008855

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 長谷川 俊永

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 高田 幸男

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 100068423

弁理士 矢野 知之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 母材ならびに溶接継手のクリープ強度と韌性に優れたフェライト系耐熱鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 母材ならびに溶接継手のクリープ強度と韌性に優れたフェライト系耐熱鋼板およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 特定含有範囲のC、Si、Mn、P、S、Cr、Al、Ti、Mg、Nと、特定含有範囲のMo及びWの1種または2種、更に特定含有範囲のV、Ta、Nb、Zrの1種または2種以上を含有し、残部Fe及び不可避免不純物からなり、粒子径が0.002~0.1μmのMg含有酸化物粒子、および、Mg含有酸化物とこれを核として析出した炭素化合物とからなる粒子径が0.005~2μmの複合粒子の1種または2種を合計で1×10⁴~1×10⁸個/mm²含むフェライト系耐熱鋼板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、

C : 0.03~0.2%、
 Si : 0.01~1%、
 Mn : 0.01~3%、
 P : 0.02%以下、
 S : 0.01%以下、
 Cr : 0.5~13%、
 Al : 0.001~0.1%、
 Ti : 0.003~0.1%、
 Mg : 0.0001~0.015%、
 N : 0.002~0.1%を含有し、
 Mo : 0.3~2%、
 W : 0.5~4%の1種または2種、また、
 V : 0.01~0.5%、
 Ta : 0.02~1%、
 Nb : 0.005~0.5%、
 Zr : 0.005~0.1%の1種または2種以上を、
 さらに含有し、残部Fe及び不可避不純物からなり、かつ、粒子径が0.002~0.1 μ mのMg含有酸化物粒子、および、Mg含有酸化物とこれを核として析出した炭素化合物とからなる粒子径が0.005~2 μ mの複合粒子の1種または2種を合計で $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ 個/mm²含むことを特徴とする、母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板。

【請求項2】 質量%で、

Cu : 0.05~1.5%、
 Ni : 0.05~3%、
 Co : 0.05~5%、
 B : 0.0002~0.005%の1種または2種以上を、さらに含有することを特徴とする、請求項1に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板。

【請求項3】 質量%で、

Y : 0.001~0.1%、
 Ca : 0.0005~0.01%、
 REM : 0.005~0.1%の1種または2種以上を、さらに含有することを特徴とする、請求項1または2に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板。

【請求項4】 溶存酸素量が0.001~0.02%の溶鋼に、Mg、Ti、Alを同時に添加した後、鍛造して鋼片とすることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【請求項5】 溶存酸素量が0.001~0.02%の溶鋼に、Mg、Ti、Alを添加するに際して、Alを最後に添加した後、鍛造して鋼片とすることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の母材ならびに

溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【請求項6】 熱間圧延の後、Ac₃変態点以上、1150℃以下の温度で焼きならしあるいは焼入れを行い、さらに600℃以上、Ac₁変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【請求項7】 鋼片を1050~1300℃に加熱し、累積圧下率が10~50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上の粗圧延を行った後、引き続き、累積圧下率が50~90%で、圧延開始温度が900℃未満、圧延終了温度が700℃以上の仕上げ圧延を行う熱間圧延の後、600℃以上、Ac₁変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【請求項8】 鋼片を1050~1300℃に加熱し、累積圧下率が10~50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上の粗圧延を行った後、引き続き、累積圧下率が50~90%で、圧延開始温度が900℃未満、圧延終了温度が700℃以上の仕上げ圧延を行う熱間圧延の後、300℃以下まで5~100℃/sで急速冷却し、さらに600℃以上、Ac₁変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【請求項9】 熱間圧延の後、Ac₃変態点以上、1150℃以下の温度で焼きならしあるいは焼入れを行い、さらに600℃以上、Ac₁変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、請求項4または5に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【請求項10】 鋼片を1050~1300℃に加熱し、累積圧下率が10~50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上の粗圧延を行った後、引き続き、累積圧下率が50~90%で、圧延開始温度が900℃未満、圧延終了温度が700℃以上の仕上げ圧延を行う熱間圧延の後、600℃以上、Ac₁変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、請求項4または5に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【請求項11】 鋼片を1050~1300℃に加熱し、累積圧下率が10~50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上の粗圧延を行った後、引き続き、累積圧下率が50~90%で、圧延開始温度が900℃未満、圧延終了温度が700℃以上の仕上げ圧延を行う熱間圧延の後、300℃以下まで5~1

00℃/sで加速冷却し、さらに600℃以上、A_{c1}変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、請求項4または5に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、火力発電、化学プラント等の耐熱構造物に不可欠な、フェライト系耐熱鋼板に関するもので、母材のクリープ特性、靱性に加えて溶接継手の熱影響部（HAZ）のクリープ特性及び靱性にも優れたフェライト系耐熱鋼板とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高温、高応力下で長時間使用される構造物用に高いクリープ強度を有するフェライト系耐熱鋼が要求される。この種の用途に供される鋼の例としては、JIS規格STBA24（2.25Cr-1Mo鋼）、SCMV4（1.25Cr-0.5Mo-0.3V鋼）等のCr-Mo鋼が挙げられる。さらに、最近では9~12CrをベースとしてMoあるいはWを単独あるいは複合添加した鋼や、これらにさらにNb、V、Ta等の炭素化物形成元素を添加した鋼が開発されている。

【0003】上記フェライト系耐熱鋼における高温強度、クリープ強度の向上には、Mo、W等の固溶強化、炭素化物による析出強化、分散強化が用いられている。これらの強化機構を最大限発現するためには、鋼の熱間圧延、熱処理等の製造方法を調整して、析出物を極力微細分散させる必要があり、そのために焼きならし焼戻し処理、焼入れ焼戻し処理、さらには加工熱処理（TMCP）の適正化が図られている。

【0004】しかしながら、この種の構造物の製作には、溶接施工が不可欠であるが、鋼板の溶接熱影響を受けた部分（溶接熱影響部：以下、単にHAZという）は、熱処理等によって最適化された組織、析出物分布が変化してしまうため、熱影響を受けていない部分（母材）に比べて高温強度、特にクリープ強度の低下が避けられない。

【0005】HAZの強度の向上方法として、特開平7-238347号公報に開示されているように、VとZrとの添加比率を制限することにより、熱影響部での析出物の種類、分布を適正化し、母材クリープ強度とほぼ同等のクリープ強度が得られることが見出されているが、現状においては、母材のクリープ強度をさらに高めると同時に、溶接方法や溶接後熱処理（PWHT）条件に依存せず、安定して、母材と同等のHAZクリープ強度を達成するための方法については見出されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、溶接方法や溶接後熱処理（PWHT）条件に依存せず、安定して、母材と同等のHAZクリープ強度が得られ、かつ、母

材、HAZともに、従来得られているよりも、高いクリープ強度が得られ、かつ、構造物の安全性を高める上で重要な低温靱性も、母材、HAZともに良好な、母材及び溶接継手のクリープ強度及び靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板とその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】HAZクリープ強度の低下は、溶接の熱影響を受けることにより、鋼が二相域～A_{c3}変態点直上まで再加熱されて、母材の焼戻しマルテンサイトのラス構造が崩れ、転位密度が低下し、析出物が粗大化するためであり、特に、10000時間を超えるような長時間クリープ特性においては、析出物の粗大化が支配因子である。クリープ強度向上に有効な析出物としては、Mo、Cr、W等からなる炭化物とNb、Ta、V、Ti等からなる炭素化物があるが、両方の析出物ともHAZでは粗大化するが、特に前者のM₂₃C₆タイプを主とする炭化物の粗大化が大きい。

【0008】従って、特に二相域～A_{c3}変態点直上に再加熱されるHAZの熱履歴を受けても析出物が粗大化しなければ、母材のクリープ特性に比較してHAZのクリープ強度が低下することはなくなる。しかし、炭化物、炭素化物においては、二相域～A_{c3}変態点直上と比較的低温に再加熱された場合は、完全に安定ではありえず、一方で、完全に固溶もしないため、一部固溶した分が、未固溶の析出物の粗大化に使われる。すなわち、二相域～A_{c3}変態点直上と比較的低温に再加熱された場合にも完全に固溶する析出物か、全く変化しない析出物であれば、母材に比べてHAZのクリープ強度が顕著に低下することはなくなるはずである。

【0009】本発明者は、上記観点から、HAZクリープ強度向上に有効な析出物の研究を実施したが、二相域～A_{c3}変態点直上再加熱領域で完全に溶体化し、その後の熱履歴で微細に析出し、かつ、クリープ中にも粗大化せずに安定に存在するような析出物は見あたらないが、二相域～A_{c3}変態点直上再加熱領域ではほとんど固溶せず、その後の熱履歴においても分散状態が変化せず、かつ、初期の分散密度が、従来クリープ強度向上に一般に用いられてきた、前記炭化物や炭素化物よりも大きい析出物の種類とその分散手段を発明した。該炭化物はHAZの加熱オーステナイト粒径微細化にも有効で、合わせてHAZ靱性の向上にも有用である。

【0010】上記炭化物分散により、HAZの靱性が向上することから、母材の靱性向上も合わせて図ることにより、構造物の安全性向上に有効であるとの観点から、本発明者は、母材靱性向上のための手段も種々検討し、本発明を完成するに至った。その要旨とするところは以下に示す通りである。

【0011】（1）質量%で、C：0.03~0.2%、Si：0.01~1%、Mn：0.01~3%、P：0.02%以下、S：0.01%以下、Cr：

0.5~13%, Al: 0.001~0.1%, Ti: 0.003~0.1%, Mg: 0.0001~0.015%, N: 0.002~0.1%を含有し, Mo: 0.3~2%, W: 0.5~4%の1種または2種、また、V: 0.01~0.5%, Ta: 0.02~1%, Nb: 0.005~0.5%, Zr: 0.005~0.1%の1種または2種以上を、さらに含有し、残部Fe及び不可避不純物からなり、かつ、粒子径が0.002~0.1 μ mのMg含有酸化物粒子、および、Mg含有酸化物とこれを核として析出した炭酸化物とからなる粒子径が0.005~2 μ mの複合粒子の1種または2種を合計で $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ 個/ mm^2 含むことを特徴とする、母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板。

(2) 質量%で、Cu: 0.05~1.5%, Ni: 0.05~3%, Co: 0.05~5%, B: 0.0002~0.005%の1種または2種以上を、さらに含有することを特徴とする、前記(1)に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板。

(3) 質量%で、Y: 0.001~0.1%, Ca: 0.0005~0.01%, REM: 0.005~0.1%の1種または2種以上を、さらに含有することを特徴とする、前記(1)または(2)に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板。

【0012】(4) 溶存酸素量が0.001~0.02%の溶鋼に、Mg、Ti、Alを同時に添加した後、鋳造して鋼片とすることを特徴とする、前記(1)~

(3)のいずれかに記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

(5) 溶存酸素量が0.001~0.02%の溶鋼に、Mg、Ti、Alを添加するに際して、Alを最後に添加した後、鋳造して鋼片とすることを特徴とする、前記(1)~(3)のいずれかに記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【0013】(6) 熱間圧延の後、Ac₃変態点以上、1150℃以下の温度で焼きならしあるいは焼入れを行い、さらに600℃以上、Ac₁変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、前記(1)~(3)のいずれかに記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

(7) 鋼片を1050~1300℃に加熱し、累積圧下率が10~50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上の粗圧延を行った後、引き続き、累積圧下率が50~90%で、圧延開始温度が900℃未満、圧延終了温度が700℃以上の仕上げ圧延を行う熱間圧延の後、600℃以上、Ac₁変態点未満の

温度で焼き戻すことを特徴とする、前記(1)~(3)のいずれかに記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

(8) 鋼片を1050~1300℃に加熱し、累積圧下率が10~50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上の粗圧延を行った後、引き続き、累積圧下率が50~90%で、圧延開始温度が900℃未満、圧延終了温度が700℃以上の仕上げ圧延を行う熱間圧延の後、300℃以下まで5~100℃/sで加速冷却し、さらに600℃以上、Ac₁変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、前記(1)~

(3)のいずれかに記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【0014】(9) 熱間圧延の後、Ac₃変態点以上、1150℃以下の温度で焼きならしあるいは焼入れを行い、さらに600℃以上、Ac₁変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、前記(4)または(5)に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

(10) 鋼片を1050~1300℃に加熱し、累積圧下率が10~50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上の粗圧延を行った後、引き続き、累積圧下率が50~90%で、圧延開始温度が900℃未満、圧延終了温度が700℃以上の仕上げ圧延を行う熱間圧延の後、600℃以上、Ac₁変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、前記(4)または(5)に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

(11) 鋼片を1050~1300℃に加熱し、累積圧下率が10~50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上の粗圧延を行った後、引き続き、累積圧下率が50~90%で、圧延開始温度が900℃未満、圧延終了温度が700℃以上の仕上げ圧延を行う熱間圧延の後、300℃以下まで5~100℃/sで加速冷却し、さらに600℃以上、Ac₁変態点未満の温度で焼き戻すことを特徴とする、前記(4)または(5)に記載の母材ならびに溶接継手のクリープ強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板の製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。先ず、本発明において、化学組成の限定理由を述べる。Cは、固溶強化元素としてまた炭化物を生成し高温クリープ強度を向上させる。また δ -フェライトの生成を抑制し靱性を向上させる。クリープ強度向上にはCは、0.03%以上必要である。一方、0.2%を超えるとC自体の悪影響により靱性が劣化し、また、溶接性も劣化するため、0.03%~0.2%に限定する。

【0016】Siは、脱酸元素として必要であり、鋼の健全性を確保するためには0.01%以上必要である。

一方、1%を超えると靱性が低下するため、0.01%~1%に限定する。

【0017】Mnは、脱酸剤として0.01%以上添加する必要がある。一方、3%を超えるとMn偏析が顕著になり靱性を低下させ、またクリープ特性も低下させる傾向があるため、0.01%~3%に限定する。

【0018】P、Sは、不純物元素で、一般的に延性、靱性を劣化させる元素であり、極力低減することが好ましい。耐熱鋼では、P、S量が高いとクリープ延性の低下が問題となる。材質劣化が大きくなり、許容できる量として、Pの上限を0.02%、Sの上限を0.01%に限定する。

【0019】Alは、脱酸元素として有効であるとともに、熱処理時の加熱オーステナイト微細化に有効な元素である。さらに、後述するように、HAZクリープ特性やHAZ靱性向上に必要なMgO、Mg含有酸化物の微細分散に寄与する。効果を発揮するためには0.001%以上含有する必要がある。一方、0.1%を超えて過剰に含有すると、粗大な酸化物を形成して延性、靱性を極端に劣化させるため、0.001%~0.1%の範囲に限定する必要がある。

【0020】Tiは、析出強化により母材強度向上に寄与するとともに、高温でも安定なTiNの形成により加熱オーステナイト粒径微細化にも有効な元素である。また、後述するように、HAZクリープ特性、HAZ靱性向上に必要なMgO、Mg含有酸化物の微細分散に寄与する。効果を発揮するためには0.003%以上の含有が必要である。一方、0.1%を超えると、粗大な析出物、介在物を形成して靱性や延性を劣化させるため、上限を0.1%とする。

【0021】Mgは、後述するように、分散強化によりHAZのクリープ特性を向上させ、かつ、HAZの加熱オーステナイト粒径微細化によりHAZ靱性を向上させる。粒子径が0.002~0.1 μ mのMg含有酸化物粒子、および、Mg含有酸化物とこれを核として析出した炭窒化物とからなる粒子径が0.005~2 μ mの複合粒子の1種または2種を合計で $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ 個/mm²含ませるために必須の元素である。該酸化物あるいは該酸化物を核とする炭窒化物との複合粒子の必要性、限定理由については、本発明の基本要件であるため、別途詳細に説明するが、全Mg含有量も、該粒子の分布状態を達成するために限定する必要がある。すなわち、全Mg量が0.0001%未満では粒子個数を確保できず、0.015%超であると、Mgを含有する粒子が極端に粗大となって、靱性を劣化させるため、Mg含有量は0.0001~0.015%の範囲とする。

【0022】Nは、 δ フェライトの生成を抑制し靱性を高め、且つTa、Nb、V等の微細な析出物を形成し高温クリープ強度を高める。そのためには0.002%以上必要である。一方、0.1%を超える添加は鑄造性、靱

性を低下させるため、0.002~0.1%に限定する。

【0023】Crは、耐熱鋼の具備すべき特性のうち、高温強度特性とともに最も重要な高温での耐食性、耐酸化性を向上させるために不可欠の元素である。高温での耐食性、耐酸化性を向上するためにはCr量は多いほど好ましいが、高温での耐食性、耐酸化性を発現するには最低限、0.5%必要である。一方、過剰な添加は δ -フェライトを生成し靱性を低下させるため、上限は δ -フェライトの生成が他の元素とのバランスで抑制できることを考慮して13%とする。

【0024】MoとWは、高温強度、クリープ強度向上に最も有効であり、また、ほぼ同様の効果を有する元素である。Mo量については0.3%~2%、Wについては0.5%~4%の範囲が好ましい。Moについては、その添加量が0.3%未満では高温強度、クリープ強度向上効果が発揮されず、2%超では粗大な炭化物や金属間化合物を形成して靱性を著しく劣化させるため好ましくない。Wについては、Moと同様に高温クリープ強度を著しく向上させるが、やはり、0.5%未満では効果が明瞭でなく、逆に添加量が4%を超えて過剰になると粗大な炭化物、金属間化合物を生じて靱性を著しく低下させるため、0.5~4%に限定する。なお、MoとWとは、定性的な効果がほぼ同一で、加算的であるため、MoとWのうちのどちらか1種でも、或いは両方を添加しても効果を発揮することは可能である。

【0025】さらに、クリープ強度を安定的に高めるためには、V、Ta、Nb、Zrの1種または2種以上を含有させる必要がある。Vは、固溶強化及び析出強化によって高温クリープ強度を高める。その効果は0.01%以上で顕著となるが、0.5%を超える添加は δ -フェライトの生成による靱性低下を招き且つ溶接性を低下させるため、0.01~0.5%に限定する。Taは、析出強化により高温クリープ強度を向上させ、加熱 γ 粒径の微細化に有効に働き、母材靱性を向上させる。これらのためには0.02%以上必要である。一方、1%を超えると高温クリープ強度が逆に低下し、且つ溶接性を低下させるため、0.02~1%に限定する。Nbも、主として析出強化により高温クリープ強度を向上させる。また加熱 γ 粒径の微細化に有効に働き、母材靱性を向上させる。これらのためには0.005%以上必要である。一方、0.5%を超えると高温クリープ強度が逆に低下し、且つ溶接性を低下させるため、0.005~0.5%に限定する。Zrも、Nb、Taとほぼ同様の作用を有するが、その効果を発揮させるためには、0.005%以上必要であり、0.1%超ではやはり粗大な炭化物、析出物を形成して靱性の劣化が著しくなるため、含有量を0.005~0.1%に限定する。

【0026】以上が、本発明の基本成分の限定理由であるが、さらに必要に応じて、主として変態組織の制御を

通した強度、靱性向上を目的として、Cu、Ni、Co、Bの内の1種または2種以上を添加することが可能である。Niは、固溶靱化により靱性を向上させるとともに、マルテンサイト組織の安定形成、 δ -フェライトの生成抑制効果により、強度及び靱性を向上させる。その効果を発揮させるためには0.05%以上必要であるが、3%を超えて含有させると、クリープ強度を低下させる傾向があるため、0.05~3%の範囲に限定する。Cuも、定性的にはNiとほぼ同様の効果を有し、そのためには0.05%以上の添加が必要である。一方、1.5%超では鋼片の高温割れ等の問題を生じるため、本発明においては上限を1.5%とする。Coも、Niと類似の効果を有し、 δ -フェライトの抑制を通して靱性やクリープ強度の向上に寄与する。そのためには、0.05%以上含む必要がある。一方、5%超では、その効果が飽和するのと、焼入性が低下してマルテンサイト相が不安定となって、逆に強度、靱性の劣化を招く場合があるため、本発明では、Coを添加する場合の含有量は0.05~5%の範囲に限定する。Bは、微量の含有でも、粒界に偏析することで鋼の焼入性を高めることが可能な元素であり、変態組織制御を通した強度、靱性の向上のために必要に応じて添加が可能である。ただし、0.0002%未満では十分な固溶量が確保できず、焼入性向上効果が明瞭でなく、逆に0.005%を超えると粗大な化合物を形成して組織制御効果を失うと同時に化合物自体が破壊の起点となって靱性を著しく損なうため、0.0002~0.005%の範囲に限定する。

【0027】さらに、靱性、特に溶接継手靱性向上のために、必要に応じて、Y、Ca、REMのうち、1種または2種以上添加することができる。Yは、微細な酸化物、硫化物を形成して、熱影響部のオーステナイト粒径を微細化し、溶接性及び溶接継手の靱性を向上できる。かつ、酸素、硫黄を固定することにより、クリープ延性の向上に寄与する。その効果を発揮させるためには0.001%以上必要であり、0.1%超では酸化物、硫化物が粗大となって、逆に靱性を劣化させるため、0.001~0.1%に限定する。Caも、微細な酸化物、硫化物を形成して、熱影響部のオーステナイト粒径を微細化し、溶接性及び溶接継手の靱性を向上できる。かつ、酸素、硫黄を固定することにより、クリープ延性の向上に寄与する。その効果を発揮させるためには0.0005%以上必要であり、0.01%超では酸化物、硫化物が粗大となって、逆に靱性を劣化させるため、0.0005~0.01%に限定する。REMも、定性的な効果はCaとほぼ同様であるが、Mg、Caに比べて効果が弱いので、0.005%以上含有させる必要がある。一方、靱性に悪影響を及ぼす粗大介在物を形成させないための上限は0.1%となる。

【0028】次に、本発明の基本要件の一つである、H

AZのクリープ強度、靱性を高めるために必要な粒子の種類とその分散状態の限定理由を詳細に説明する。耐熱鋼のHAZのクリープ強度が低下するのは、溶接の熱により鋼材が二相域~ A_{c3} 変態点直上に再加熱された領域で、Mo、Cr、Wを主要構成元素とするM23C6の炭化物や、Nb、Ta、Vを主要構成元素とするM

(C、N)系の炭窒化物が鋼材での状態に比べて、粗大化するためである。すなわち、二相域~ A_{c3} 変態点直上では、無視できない程度の溶解度を有するため、該析出物は完全には安定でなく、その後の過程（溶接熱履歴における冷却過程、溶接後熱処理（PWHT）、クリープ試験中）での凝集・粗大化が避けられず、そのため、析出強化、分散強化量が低下する。HAZでも、さらに高温に加熱された領域では、加熱段階では一旦析出物が全量固溶するため、その後の冷却過程や溶接後熱処理（PWHT）の段階で再度析出物が微細析出するため、母材とほぼ同程度にまで高温強度、クリープ強度は回復する。

【0029】炭窒化物による析出強化、分散強化による限りは、HAZの二相域~ A_{c3} 変態点直上加熱領域での析出物の凝集・粗大化は避けられない。該温度域でほとんど溶解度を持たず、安定な析出物が望ましいが、そのような性質の炭窒化物は存在しない。安定性からすれば、第一に酸化物が考えられるが、一般的には酸化物は微細分散が困難で、クリープ強度を高める効果をほとんど持たないと考えられる。

【0030】発明者らは、HAZのクリープ強度を母材と同等以上の保持するためには、酸化物を活用する以外にないと考え、クリープ強度を向上できる程度の酸化物の微細分散を図るための手段を種々検討した。その結果、「粒子径が0.002~0.1 μ mのMg含有酸化物粒子、および、Mg含有酸化物とこれを核として析出した炭窒化物とからなる粒子径が0.005~2 μ mの複合粒子の1種または2種を合計で $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ 個/ mm^2 含む」ことにより、HAZのクリープ強度を母材と同等以上に高められることを見出した。また、該粒子の分散はHAZの溶融線（Fusion Line：FL）直近で非常に高温にさらされたHAZの加熱オーステナイト粒径微細化にも有効で、HAZ靱性の向上も同時に図られることを知見した。

【0031】酸化物の種類をMg含有酸化物に限定するのは、強脱酸元素であるMgからなる酸化物でないと、クリープ強度を高める、かつ、FL近傍のHAZの加熱オーステナイト粒径を微細化するために必要な高温で安定な粒子の高密度な分散を達成できないためである。

【0032】Mg含有酸化物粒子、および、Mg含有酸化物とこれを核として析出した炭窒化物とからなる粒子に基づく強化は分散強化によるものであるため、また、オーステナイト粒の微細化は分散粒子のピン止め効果によるものであるため、酸化物は単独の形態でも、また、該

酸化物を核として、複合的あるいは周辺に析出した炭素化合物より構成される形態でも構わない。炭素化合物の種類も問わない。

【0033】なお、本発明でMg含有酸化物としては、主にはMgO、Mgを含有するスピネルがあるが、その種類は問わず、酸化物中のMg含有量が質量%で5%以上であるものを意味し、他の構成元素の種類は問わない。すなわち、構成元素にMg、O以外の元素、例えば、Ti、Al、Mn、Si、Ca等の脱酸元素が質量%で20%程度未満含まれていても構わない。また、酸化物の結晶構造も問わない。ただし、より安定に微細分散する酸化物としては、Mgに加えてAl、Ti、Caの1種～2種以上を主構成元素とするスピネル型酸化物が好ましい。

【0034】Mg含有酸化物あるいはMg含有酸化物とこれを核として析出した炭素化合物とからなる粒子の密度は、クリープ強度向上が母材のクリープ強度向上に対する炭素化合物の寄与以上に生じるために必要な密度、及び、FL直近におけるHAZのオーステナイト粒径が溶接方法や溶接入熱に大きく依存せず、安定に微細化されるために必要な密度から限定される。実験結果に基づいて、本発明では、粒子径が0.002～0.1μmのMg含有酸化物あるいはMg含有酸化物とこれを核として析出した炭素化合物とからなる粒子径が0.005～2μmの複合粒子を $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ 個/mm²に限定する。粒子径の下限を規定したのは、下限未満の粒子径では1個の粒子あたりの分散強化効果が不十分であり、かつ、HAZのオーステナイト成長抑制のためのピン止め効果が不十分であるためである。一方、粒子径の上限を規定したのは、粒子径が上限を超えた粗大な粒子は靱性に悪影響を及ぼす可能性が大であるためである。

【0035】粒子個数については、下限未満ではクリープ強度向上とFL直近HAZのオーステナイトに対するピン止め効果が不十分であり、上限超ではオーステナイト粒径微細化効果が飽和する一方で、酸化物、炭素化合物の含有率が過大であるために、鋼材の延性、靱性が劣化する恐れがあるためである。

【0036】なお、本発明における粒子の同定、サイズ、個数の測定は電子顕微鏡を用いて行われることが好ましい。酸化物の分布状態によって観察、測定倍率は変化させて構わないが、1～3万倍程度で10視野以上について観察、測定し、粒子の種類、同定、平均粒子サイズ、個数を求めることが望ましい。また、上記粒子の測定は、鋼材の板厚中心部で行うことが望ましい。これは、凝固速度の最も小さい板厚中心部の酸化物個数の確保が最も困難であるため、板厚中心部で本発明を満足していれば、他の箇所の酸化物個数は確実に板厚中心部より多くなっているためである。

【0037】以上、Mg含有酸化物あるいはMg含有酸化物とこれを核として析出した炭素化合物とからなる粒子

が本発明で規定される密度で分散していれば、その達成手段によらず、効果を発揮するが、本発明では、酸化物あるいは炭素化合物を核として析出した炭素化合物とからなる粒子を最適に分散するための方法も提供する。すなわち、鋼材、構造材料として用いるような板厚、サイズの鋼材において、酸化物粒子を高密度に分散させるためには、酸化物を構成する元素を脱酸元素として、溶鋼中に添加して溶鋼中あるいは凝固中に酸化物として析出させる方法（脱酸法）が実用的に最も有用である。本発明者らは、脱酸法において、Mg含有酸化物を高密度に分散させる手段を種々検討し、脱酸元素添加前のO（酸素）量と、Mgと他の脱酸元素との添加順序が酸化物のサイズ、個数に最も大きな影響を及ぼす因子であることを見いだした。具体的な要件としては、「溶存酸素量が0.001～0.02%の溶鋼にMg、Ti、Alを同時に添加した後、鋳造して鋼片とすること」及び「溶存酸素量が0.001～0.02%の溶鋼にMg、Ti、Alを添加するに際して、Alを最後に添加した後、鋳造して鋼片とすること」を特徴とする。

【0038】すなわち、Mg含有酸化物の微細分散のためには、Mg添加前の溶鋼中の溶存酸素量を先ず限定する必要がある。これは、0.001%未満では形成される全酸化物量が不十分となりやすく、0.02%超では粗大な酸化物が形成されて、微細な酸化物の個数が減少し、かつ粗大な酸化物が靱性に悪影響を及ぼす恐れがあるためである。また、溶鋼中にMgを添加するに際しては、Mgだけでなく、Mgと他の脱酸元素、特にTi、Alの添加順序が大きな影響を及ぼし、Mg、Ti、Alを同時に添加するか、別々に添加する場合には、MgとTiの添加順序は問わないが、Alについては最後に添加することが好ましい。このように添加順序を限定すると、MgO、Mg含有酸化物のサイズ、個数がより安定、多量に確保できる。また、CaもAlと類似の効果を有するため、延性改善等の目的でCaを添加する場合には、Mgと同時に添加するか、Mgと別々に添加する場合には、Alと同時に、Alの後に添加することが好ましい。

【0039】Mg、Ti、Al、及びCaを別々に溶鋼中へ添加する場合はその時間間隔の影響は工業的に実施できる範囲であれば粒子分散や材質への影響は大きくない。ただし、最初の添加から最後の添加完了までは2h以内であることが望ましい。また、実験結果によれば、添加間隔が30s以内と短時間である場合は、ほぼ同時添加と同じ効果が得られるため、本発明では、添加間隔が30s以内の場合は同時添加とみなす。

【0040】なお、溶鋼中に添加するMgの形態は特に問わない。純Mgであっても、Fe、Si、Ni、Cu等の1種または2種以上からなる合金を母合金とした原料でも、歩留まりを考慮して、本発明の化学組成範囲となるように添加すれば、同様の効果を得られる。他の脱

酸元素についても同様である。母合金を用いる場合の、母合金中のMg含有量も特に問わない。

【0041】以上のように、Mg含有酸化物および該酸化物を核として析出した炭素化合物とからなる粒子を通正に分散させた鋼では、熱履歴に依存せずに、安定的にクリープ強度とHAZ靱性が確保される。従って、本発明は、アーク溶接一般、例えば、手溶接、CO₂溶接、サブマージ溶接、TIG溶接、MIG溶接等々、また、エレクトロガスアーク溶接、エレクトロスラグ溶接等の大入熱溶接、さらには電子ビーム溶接、レーザー溶接など、いずれの溶接によってもほぼ同様の効果が得られる。

【0042】次に、本発明が目的としている母材特性を達成するための要件について説明する。本発明においては、化学組成の適正化と、上記、Mg含有酸化物および該酸化物を核として析出した炭素化合物とからなる粒子の適正分散により、母材、HAZのクリープ強度向上と、HAZ靱性の向上とが図られる。母材も化学組成が本発明を満足していれば、HAZ靱性と同等の靱性確保は可能であるが、本発明では、いっそうの母材靱性向上のための方法も提供する。具体的には、

①鋼片を熱間圧延により鋼板とした後、A_{c3}変態点以上、1150℃以下の温度で焼きならしあるいは焼入れを行い、さらに600℃以上、A_{c1}変態点未満の温度で焼き戻す。

②鋼片を1050～1300℃に加熱し、累積圧下率が10～50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上の粗圧延を行った後、引き続き、累積圧下率が50～90%で、圧延開始温度が900℃未満、圧延終了温度が700℃以上の仕上げ圧延を行い、300℃以下まで冷却の後、600℃以上、A_{c1}変態点未満の温度で焼き戻す、また、必要に応じて、圧延終了後、300℃以下まで5～50℃/sで加速冷却すること特徴とする。

【0043】①の方法は、再加熱熱処理によって鋼板を製造する場合で、焼きならしあるいは焼入れ処理後、焼き戻しを施す。焼きならしあるいは焼入れのオーステナイト化温度はA_{c3}変態点以上、1150℃以下とする必要があるが、A_{c3}変態点未満であると、析出物の粗大化が生じて、強度、靱性の劣化の恐れがあり、1150℃超であると、加熱オーステナイト粒径が粗大となって靱性が劣化する可能性が大であるためである。

【0044】本発明範囲の化学組成を有する鋼の焼入れ性は高いため、オーステナイト化後の冷却条件にはほとんど依存せずにベイナイトないしはマルテンサイト組織となるため、空冷程度で冷却する焼きならしと、水冷あるいは油冷等による加速冷却で製造される焼入れとで変態組織及びその結果としての機械的性質にほとんど差は生じないため、本発明では焼きならしでも、焼入れでもかまわない。ただし、熱処理によって、強度・靱性向上の

ために微細で均一な組織とする必要があるため、徐冷は好ましくない。最低でも0.2℃/s以上の冷却速度で冷却することが望ましい。

【0045】なお、本発明の焼きならしあるいは焼入れ+焼戻し処理により製造する場合、焼きならしあるいは焼入れにおけるオーステナイト化の段階で、それまでの履歴の影響は解消されるため、鋼板の熱間圧延条件は問わない。ただし、鋼板の表面状態を良好に保持する必要がある場合は、熱間圧延における鋼片の再加熱温度は1300℃未満とすることが好ましい。

【0046】②の方法は、加工熱処理による靱性向上方法であり、加工熱処理によって、オーステナイトの微細化とバンケーキ化（伸長オーステナイト化）による加工歪の導入によって強度と靱性を向上させる。その要件は、1050～1300℃に加熱し、累積圧下率が10～50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上の粗圧延を行った後、引き続き、累積圧下率が50～90%で、圧延開始温度が900℃未満、圧延終了温度が700℃以上の仕上げ圧延を行い、300℃以下まで冷却の後、600℃以上、A_{c1}変態点未満の温度で焼き戻すことにある。

【0047】鋼片の加熱温度は、1050～1300℃に限定するが、これは、加熱温度が1050℃未満であると元素の溶体化が不十分となり、強度、クリープ特性が低下するためであり、一方、1300℃超では加熱γ粒径が粗大となり後の制御圧延によっても細粒化が不十分で、靱性低下を招くためである。

【0048】圧延は粗圧延と仕上げ圧延とに分けて行う。粗圧延は仕上げ圧延前に板厚を調整することが主目的であるが、ある程度γ粒径を微細化するための目的も含めて、本発明においては、累積圧下率が10～50%で圧延開始温度が950℃以上、圧延終了温度が900℃以上とする。累積圧下率は10%未満ではγの再結晶が明確に生ぜず、異常粒成長を起こす懸念がある。γの細粒化のためには累積圧下率は大きいほど好ましいが、後の仕上げ圧延での累積圧下率を確保する必要があるため50%以下に限定する。また、該圧延の温度は、再結晶で細粒化し、後の仕上げ圧延の自由度を高める点の両方の要求から開始温度は950℃以上、終了温度は900℃以上に限定する。これは、開始温度が950℃超では細粒化不十分であり、終了温度が900℃未満であると後の仕上げ圧延の温度が過剰に低下する可能性があるためである。

【0049】粗圧延の後の仕上げ圧延はγの加工・再結晶による細粒化と、未再結晶域での圧延による加工歪の導入を目的として行う。γの細粒化は靱性の向上に、未再結晶域での圧延による加工歪の導入は強度、クリープ特性の向上に有効である。仕上げ圧延の条件は、累積圧下率50～90%、圧延開始温度900℃未満、圧延終了温度700℃以上とする。累積圧下率が50%未満で

は γ の細粒化が不十分である。累積圧下率が多いほど、 γ の細粒化、歪の導入に対しては有利であるが、90%超では効果が飽和する一方で、圧延温度の確保の困難等の問題もあるから、現実的な範囲として50~90%に限定する。

【0050】圧延開始温度は900℃未満とするが、これは900℃以上では強度向上に有効な転位の導入が不十分なためである。また、圧延終了温度を700℃以上とするするのは、終了温度が700℃未満に低下すると、粗大な初析フェライトやベイナイトが圧延中または圧延後に生成して強度・靱性を損なう可能性が高いためである。

【0051】圧延を終わった後の冷却は、本発明の化学組成範囲で初析フェライト相が寛容しない範囲であれば、放冷、水冷、等手段は問わない。ただし、焼戻し処理の前にマルテンサイト変態を完了させる必要があるため、冷却は300℃以下まで行う必要がある。また、化学組成によっては所望の機械的性質を得るために加速冷却が好ましい場合があるが、その場合には加速冷却の効果を発揮するために、冷却速度は5℃/s以上とする必要がある。冷却速度が大きければ大きいほど加速冷却の効果は確実となるが、効果が飽和するためと、鋼板の歪形が過度にならないために加速冷却における冷却速度の上限は100℃/s以下とする。

【0052】熱間圧延後は強度・靱性の調整のために焼戻し処理が必須であるが、焼戻し温度は600℃以上、 A_{c1} 変態点未満の範囲とする。これは、本発明のようにCr、Wを含む鋼では焼戻しによるマトリクスの回復と適切な析出物の分散を図る必要があるため、そのためには、焼戻し温度は600℃以上とする必要があるが、 A_{c1} 変態点以上となると、逆変態 γ から焼戻しを受けていないマルテンサイトが生成して、クリープ特性や靱性を劣化させるためである。

【0053】

【実施例】以上が、本発明の要件についての説明であるが、さらに、実施例に基づいて本発明の効果を示す。表1に示す化学組成の供試鋼を用いて、表2、表3に示す製造条件で鋼板を製造した。表2は鋼片の製造条件と、Mg含有酸化物の分散状態を示している。製造した鋼板の、機械的性質（鋼材母材の引張特性、靱性、クリープ破断特性及び継手のクリープ破断特性、靱性）の測定結果も含めて表3に示す。

【0054】母材の引張特性は圧延方向に直角な方向（C方向）の板厚中心部から丸棒引張試験片を採取して、室温及び600℃で試験を行った。母材のクリープ破断特性も引張特性と類似の丸棒試験片をC方向板厚中心部から採取して、試験温度600~700℃、負荷応力50~200MPaで試験を行った。クリープ破断特性の比較は、実測破断時間に基づいて推定した600℃×10万h破断強度により行った。母材の靱性評価は2mm

Vノッチシャルピー衝撃試験における破面遷移温度（ v_{TRB} ）で評価したが、試験片は引張特性と同様、C方向板厚中心部から採取した。

【0055】継手特性は入熱1.5kJ/mmのTIG溶接継手について評価した。レ形開先で多層盛溶接とし、クリープ破断試験片は平行部の中央が、溶融線（FL）が垂直側となる熱影響部（HAZ）の中央になるように、また、シャルピー試験片はノッチ位置がFLになるように加工した。評価方法は母材と同様である。なお、板厚25mm以下の鋼材の場合は元厚ままで、25mm超の場合は26mmに減厚してから継手を作成した。また、試験片は試験片中心部が鋼材の板厚中心部となるように採取した。

【0056】表3のうちの鋼材番号（試験板号）A1~A17は、本発明の化学組成を有し、かつMg含有酸化物、酸化物と炭素化合物との複合化された粒子のサイズ、密度が本発明を満足する鋼番号1~15の鋼片を用いて、本発明の製造方法により製造した鋼板であり、いずれも良好な母材の強度、クリープ破断特性、靱性、及び良好な継手のクリープ破断特性、靱性とが同時に達成されていることが明らかである。

【0057】一方、同様に表1、表2で本発明の範囲を逸脱している鋼材番号（試験板号）B1~B9の比較例の鋼板は、本発明により製造された鋼材番号A1~A17の鋼板に比べて、母材特性あるいは継手特性のうちの1つ以上の特性が大幅に劣っていることが明らかである。

【0058】鋼材番号B1~B7は化学組成あるいはMg含有酸化物、酸化物と炭素化合物との複合化された粒子のサイズ、密度が本発明を満足していないために、製造方法は本発明を満足しているものの、十分な特性を達成できなかった例である。すなわち、鋼材番号B1は、Mgが添加されていないため、炉材あるいは不純物から混入したMgに起因したMg含有酸化物は形成されるものの、Mg含有酸化物、あるいは酸化物と炭素化合物との複合化された粒子の分散密度は非常に少なく、母材、継手ともクリープ破断特性、靱性が劣る。鋼材番号B2は、Mgは添加されているもののTiが添加されていないために、Mg含有酸化物、酸化物と炭素化合物との複合化された粒子の分散密度が十分でなく、母材、継手ともクリープ破断特性、靱性が劣る。鋼材番号B3は、Al量が過大なために、Mg含有酸化物の形成が阻害され、母材、継手ともクリープ破断特性、靱性が劣る。鋼材番号B4は、C量が過剰なため、製造方法は本発明を満足しているにもかかわらず、母材、継手ともに、特に靱性劣化が顕著である。鋼材番号B5は、MoあるいはWが含有されていないために、特にクリープ特性が不十分である。鋼材番号B6は、クリープ特性向上に有効な微細析出物を形成する元素の添加がないために、特にクリープ特性が不十分である。鋼材番号B7は、さらにM

gが添加されていないため、一層のクリープ特性の劣化が明らかである。

【0059】一方、鋼材番号B8～B9は、化学組成及びMg含有酸化物、該酸化物と炭素化合物との複合化された粒子のサイズ、密度は本発明を満足しているため、鋼材番号B1～B7に比べれば十分良好な特性は得られているが、製造方法が本発明の範囲を逸脱しているために、本発明の方法によるよりも特性の劣化が生じている例である。すなわち、鋼材番号B8は、加工熱処理により製造された鋼板であるが、仕上げ圧延の温度が高すぎるため、オーステナイトの細粒化や転位の導入が不十分

で、母材のクリープ破断特性、靱性が若干劣る。鋼材番号B9は、熱間圧延後に熱処理を行う製造方法において、焼きならしの加熱温度が高すぎるため、加熱オーステナイト粒径が過大となり、母材のクリープ破断特性、靱性が若干劣る。

【0060】以上の実施例からも、本発明によれば、母材の強度、クリープ破断特性、靱性、また、継手のクリープ破断特性、靱性とがともに良好な鋼の製造が可能であることが明らかである。

【0061】

【表1】

区分	鋼 種	化 学 成 分 (重量%)										
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	W	V
本 発 明 例	1	0.14	0.47	0.56	0.009	0.003	0.006	0.0035	1.27	0.66	—	—
	2	0.09	0.21	0.43	0.010	0.005	0.048	0.0058	2.24	0.99	—	—
	3	0.12	0.21	0.48	0.007	0.002	0.009	0.0503	8.93	—	1.99	0.21
	4	0.10	0.20	0.53	0.007	0.002	0.016	0.0549	8.85	—	2.01	0.25
	5	0.07	0.23	0.76	0.003	0.003	0.015	0.0542	9.03	—	2.03	0.19
	6	0.09	0.28	0.74	0.009	0.003	0.009	0.0601	9.01	1.12	1.98	0.23
	7	0.10	0.24	0.78	0.006	0.001	0.030	0.0584	8.92	0.95	2.03	0.20
	8	0.12	0.19	0.46	0.004	0.002	0.023	0.0255	9.00	—	2.22	0.22
	9	0.07	0.13	0.36	0.009	0.003	0.020	0.0237	8.96	—	2.08	0.18
	10	0.16	0.09	0.50	0.005	0.002	0.024	0.0613	9.52	1.02	—	0.15
	11	0.08	0.22	0.52	0.011	0.003	0.035	0.0247	8.94	—	1.99	0.23
	12	0.05	0.16	0.35	0.003	0.001	0.010	0.0117	11.50	0.89	—	—
	13	0.13	0.05	0.46	0.006	0.002	0.027	0.0278	12.02	0.55	1.65	0.13
	14	0.14	0.12	0.32	0.003	0.001	0.012	0.0495	8.01	—	2.38	0.28
	15	0.10	0.19	0.56	0.008	0.001	0.018	0.0257	9.04	0.68	2.00	0.19
	16	0.11	0.18	0.50	0.008	0.003	0.016	0.0558	9.02	—	2.05	0.23
	17	0.13	0.25	0.55	0.005	0.002	0.020	0.0531	9.05	—	2.01	0.23
	18	0.12	0.55	0.45	0.012	0.006	0.162	0.0287	8.94	—	2.04	0.16
	19	0.25	0.25	0.29	0.006	0.003	0.020	0.0259	9.23	0.86	—	—
	20	0.12	0.20	0.53	0.009	0.003	0.030	0.0086	12.25	—	—	0.08
	21	0.12	0.19	0.71	0.005	0.001	0.018	0.0258	9.05	1.54	—	—
	22	0.13	0.15	0.44	0.011	0.002	0.015	0.0600	9.01	—	2.04	—
比 較 例												

【0062】

【表2】

[0063]

[表 1-2]

区 分	化 学 成 分 (重量%)										
	Ta	Zr	Ti	Ni	Cu	Co	B	Mg	Y	Ca	REM
1	-	-	0.005	-	-	-	-	0.0028	-	-	-
2	-	-	0.008	-	-	-	-	0.0031	-	-	0.006
3	0.101	-	0.010	-	-	-	-	0.0009	-	-	-
4	0.168	-	0.009	-	-	-	-	0.0015	-	-	-
5	0.153	-	0.015	-	-	-	-	0.0045	-	-	-
6	-	-	0.008	0.13	0.16	-	-	0.0023	-	-	-
7	0.169	-	0.008	-	-	-	-	0.0018	-	0.0026	-
8	0.085	-	0.012	-	-	-	-	0.0023	-	-	-
9	0.066	-	0.012	-	-	-	0.0026	0.0030	-	-	-
10	-	-	0.013	-	-	-	-	0.0008	-	-	-
11	0.080	0.013	0.014	-	-	-	-	0.0017	0.0025	-	-
12	-	-	0.010	0.53	-	-	0.0009	0.0021	-	0.0025	0.005
13	0.031	-	0.018	0.56	0.27	1.55	-	0.0029	-	0.0022	-
14	0.176	-	0.016	-	-	-	0.0049	0.0008	-	0.0017	-
15	0.084	0.011	0.015	0.25	0.27	1.03	0.0011	0.0008	-	0.0011	0.008
16	0.170	-	0.004	-	-	-	-	<0.0001	-	-	-
17	0.162	-	<0.001	-	-	-	-	0.0006	-	-	-
18	0.083	-	0.013	-	-	-	-	0.0005	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	0.0010	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	0.0020	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	0.0018	-	-	-
22	-	-	-	0.06	0.07	-	-	<0.0001	-	-	-

[表 3]

【表 2】

区分	銅 番	溶銅中配入元素添加条件		Mg 含有酸化物分布状態			
		溶存酸含量 (重量%)	添加順序 (注 1)	単種酸化物		複合酸化物(注 2)	
				平均粒子径(μm)	個数(注 3)(個/mm ²)	平均粒子径(μm)	個数(注 4)(個/mm ²)
本 発 明 例	1	0.0033	Mg, Ti, Al 同時	0.050	1.6×10^4	0.108	1.4×10^4
	2	0.0018	Mg, Ti, Al 同時	0.043	3.1×10^4	0.097	9.5×10^4
	3	0.0030	Ti → Mg → Al	0.038	1.4×10^4	0.099	1.0×10^4
	4	0.0033	Mg, Ti 同時 → Al	0.055	5.6×10^4	0.112	9.3×10^4
	5	0.0041	Mg → Ti → Al	0.040	5.0×10^4	0.087	6.2×10^4
	6	0.0019	Ti → Mg → Al	0.037	2.0×10^4	0.065	2.3×10^4
	7	0.0022	Ti → Mg → Al	0.037	3.9×10^4	0.070	1.2×10^4
	8	0.0035	Mg, Ti, Al 同時	0.042	6.3×10^4	0.131	9.4×10^4
	9	0.0028	Mg, Ti 同時 → Al	0.049	1.2×10^4	0.099	3.4×10^4
	10	0.0040	Mg → Ti → Al	0.055	1.7×10^4	0.068	7.2×10^4
	11	0.0020	Mg → Ti → Al	0.036	3.4×10^4	0.058	5.6×10^4
	12	0.0028	Mg → Ti → Al	0.038	3.7×10^4	0.060	5.5×10^4
	13	0.0041	Mg → Ti → Al	0.066	6.1×10^4	0.087	6.0×10^4
	14	0.0045	Mg, Ti, Al 同時	0.029	1.0×10^4	0.045	1.9×10^4
	15	0.0037	Mg, Ti 同時 → Al	0.030	4.2×10^4	0.087	8.0×10^4
	16	0.0034	Ti, Al 同時	0.557	1.9×10^4	1.012	2.5×10^4
	17	0.0045	Mg → Al	0.156	1.9×10^4	0.288	3.7×10^4
	18	0.0012	Mg → Ti → Al	0.128	1.1×10^4	0.361	3.0×10^4
	19	0.0018	Mg → Ti → Al	0.058	1.0×10^4	0.074	2.2×10^4
	20	0.0026	Mg, Ti, Al 同時	0.063	9.4×10^4	0.081	1.2×10^4
	21	0.0036	Mg, Ti, Al 同時	0.050	6.3×10^4	0.077	9.0×10^4
	22	0.0032	Ti, Al 同時	0.506	2.1×10^4	0.942	2.9×10^4
比較例							

注 1) Cu 含有銅の割合、添加は Al と同時

注 2) 複合酸化物：Mg 含有酸化物を炭酸化合物が含むもしくは周辺に析出した粒子

注 3) 電子顕微鏡で観察した円相当径が 0.002～0.1 μm の粒子個数

注 4) 電子顕微鏡で観察した円相当径が 0.005～2 μm の粒子個数

[表 3-1]

区 分	試 験 No.	鋼 種	鋼 片 厚 (mm)	鋼片 加熱 温度 (℃)	常圧圧延条件			仕 上 げ 圧 延 条 件			仕 上 げ 板 厚 (mm)	圧 延 後 冷 却 条 件 (注 1)	圧 延 後 冷 却 速 度 (℃/s)	水 冷 時 圧 延 後 冷 却 停 止 温 度 (℃)
					圧 延 開 始 温 度 (℃)	圧 延 終 了 温 度 (℃)	累 積 圧 下 率 (%)	圧 延 開 始 温 度 (℃)	圧 延 終 了 温 度 (℃)	累 積 圧 下 率 (%)				
本 場 明 例														
	A1	1	200	1250	1120	1000	50	1030	950	50	50	AC	0.3	-
	A2	2	250	1050	1000	930	25	890	850	80	75	AC	0.2	-
	A3	3	250	1150	1080	1000	25	950	880	87	25	AC	0.5	-
	A4	4	250	1100	1030	980	20	880	830	76	50	AcC	15.0	<100
	A5	5	250	1100	1020	940	20	920	880	60	100	AC	0.1	-
	A6	6	300	1050	980	930	30	850	790	64	75	AcC	10.0	200
	A7	7	250	1100	1030	960	25	880	800	87	25	AcC	25.0	<100
	A8	8	200	1150	1080	1020	50	980	900	86	15	AC	0.8	-
	A9	9	300	1050	990	920	20	860	830	69	75	AcC	10.0	250
	A10	10	200	1150	-	-	0	1050	950	75	50	AcC	15.0	<100
	A11	11	250	1050	910	910	45	820	780	83	25	AC	0.5	-
	A12	12	200	1100	960	890	20	850	790	69	50	AcC	15.0	<100
	A13	13	250	1200	1080	980	30	880	810	57	75	AcC	10.0	<100
	A14	14	200	1150	1030	900	30	870	840	84	50	AC	0.3	-
	A15	15	300	1250	-	-	0	1120	1030	58	125	AC	0.1	-
	A16	8	200	1050	980	920	25	880	790	83	25	AC	0.5	-
	A17	8	200	1050	980	930	20	860	820	69	50	AcC	15.0	<100
	B1	16	200	1150	-	-	0	1080	980	88	25	AC	0.5	-
	B2	17	250	1200	-	-	0	1150	1030	80	50	AC	0.3	-
	B3	18	200	1050	980	910	20	860	800	69	50	AC	0.3	-
	B4	19	200	1200	-	-	0	1120	990	88	25	AC	0.5	-
	B5	20	250	1150	-	-	0	1080	960	80	50	AC	0.3	-
	B6	21	200	1150	-	-	0	1060	940	68	25	AC	0.6	-
	B7	22	200	1250	-	-	0	1100	1020	76	50	AC	0.3	-
	B8	8	200	1150	-	-	0	1090	950	63	75	AcC	10.0	<100
	B9	8	200	1150	1080	1020	50	960	900	85	15	AC	0.8	-
比 較 例														

注 1) 圧延後冷却条件: AC=放冷 AcC=加速冷却(水冷)

【表 3-2】

区 分	試 験 No.	鋼 種	熱処理条件		焼入 温度 (℃)	焼入 時間 (注 2)	母材機械的性質 (C 方向板厚中心部)				継手特性 (注 4)			
			焼入 温度 (℃)	加熱 温度 (℃)			室温強度		600℃強度		クリープ 破断強度 (MPa) (注 3)	vTres (℃)	クリープ 破断強度 (MPa) (注 3)	vTres (℃)
							0.2% 耐力 (MPa)	TS (MPa)	0.2% 耐力 (MPa)	TS (MPa)				
本 発 明 例	A1	1	焼入れ	-	850	-	415	580	321	295	105	-43	95	-28
	A2	2	-	-	675	-	502	628	303	350	107	-75	96	-48
	A3	3	焼きならし	-	1050	-	642	763	350	428	123	-63	118	-50
	A4	4	-	-	760	-	753	849	364	451	134	-55	119	-43
	A5	5	焼きならし	-	1050	-	702	835	394	468	140	-72	135	-58
	A6	6	焼きならし	-	1050	-	705	862	392	466	148	-63	141	-48
	A7	7	-	-	760	-	694	866	370	465	166	-56	145	-50
	A8	8	焼きならし	-	1050	-	639	784	354	416	139	-54	137	-43
	A9	9	-	-	760	-	667	794	365	428	140	-58	135	-45
	A10	10	焼きならし	-	1050	-	670	781	353	419	132	-50	124	-43
比 較 例	A11	11	-	-	700	-	653	800	362	434	137	-77	132	-45
	A12	12	-	-	750	-	630	762	346	405	129	-68	125	-39
	A13	13	-	-	725	-	681	850	367	422	153	-62	138	-40
	A14	14	-	-	760	-	683	842	356	420	147	-73	131	-42
	A15	15	焼きならし	-	1050	-	692	867	375	431	160	-69	146	-39
	A16	8	-	-	760	-	643	788	360	426	145	-68	141	-45
	A17	8	-	-	760	-	643	789	359	423	148	-70	143	-43
	B1	16	焼きならし	-	1050	-	653	809	301	368	90	-28	79	-11
	B2	17	焼きならし	-	1050	-	660	701	303	362	93	-35	86	-10
	B3	18	-	-	760	-	659	685	294	354	81	-2	75	12

注 2) 焼きならしは急冷、焼入れは水冷、なしは圧延材を直接焼入し

注 3) クリープ特性は母材、継手とも 600°C×10 万 h 特定破断強度

注 4) 継手クリープ試験は BAZ 中継が平行部中央、継手シャルビー試験は PL がノッチ位置

【0066】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明により、溶接方法や溶接後熱処理 (PWHT) 条件に依存せず、安定して、母材と同等の HAZ クリープ強度が得られ、かつ、母材、HAZ とともに、従来得られているよりも、高

いクリープ強度が得られ、かつ、構造物の安全性を高める上で重要な低温靱性も、母材、HAZ とともに良好な、母材及び溶接継手のクリープ強度及び靱性に優れたフェライト系耐熱鋼板が得られることが明らかであり、産業上の効果は極めて大きい。

フロントページの続き

(72) 発明者 植森 龍治

千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

Fターム(参考) 4K032 AA00 AA01 AA02 AA04 AA05
AA08 AA09 AA10 AA11 AA12
AA13 AA14 AA15 AA16 AA17
AA19 AA20 AA21 AA22 AA23
AA24 AA26 AA27 AA29 AA31
AA33 AA35 AA36 AA37 AA39
AA40 BA01 CB02 CC03 CC04
CD01 CD02 GD03 GF02 GF03

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**